



**HAL**  
open science

# Pompage optique et refroidissement laser de la vibration de molécules froides

Matthieu Viteau

► **To cite this version:**

Matthieu Viteau. Pompage optique et refroidissement laser de la vibration de molécules froides. Physique Atomique [physics.atom-ph]. Université Paris Sud - Paris XI, 2008. Français. NNT : . tel-00367369v2

**HAL Id: tel-00367369**

**<https://theses.hal.science/tel-00367369v2>**

Submitted on 31 Mar 2009

**HAL** is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITE PARIS 11 - ORSAY

THÈSE

Pour obtenir le grade de  
Docteur de l'Université Paris XI

École doctorale : Ondes et Matière

présentée par

**Matthieu VITEAU**

**Pompage optique et refroidissement laser  
de la vibration de molécules froides**

Soutenance prévue le Vendredi 5 Décembre 2008 devant le jury composé de :

Mme. Maria Allegrini	
M. Christian Bordas	Rapporteur
M. Daniel Comparat	Co-Directeur de Thèse
Mme. Danielle Dowek	
M. Frédéric Merkt	Rapporteur
M. Pierre Pillet	Directeur de Thèse

Laboratoire Aimé Cotton - Campus d'Orsay  
bât 505, 91405 Orsay



## Remerciements

Cette thèse a eu lieu au laboratoire Aimé Cotton, dans l'équipe Atomes et molécules froids sous la direction de Pierre Pillet. Je tiens à remercier ici, toutes les personnes qui ont rendu ces trois années inoubliables et passionnantes.

Je tiens tout d'abord à présenter mes sincères remerciements à Pierre Pillet pour m'avoir accepté dans l'équipe et pour avoir encadré ma thèse. Malgré son emploi du temps très chargé, il était toujours disponible pour discuter de science. Ses discussions et sa rigueur scientifique m'ont beaucoup apporté, tout au long de ces trois années.

Je remercie chaleureusement Daniel Comparat pour avoir co-encadré ma thèse, pour son dynamisme, sa passion pour la physique et ses innombrables idées. Les très nombreuses échanges, aussi bien scientifiques que de manière générale, étaient toujours enrichissantes et me manquent déjà.

Cette thèse a été un travail d'équipe, et je ne pourrais jamais remercier assez Thibault Vogt qui m'a appris tous les secrets de l'expérience, et Amodsen Chotia qui a partagé tous ces moments de plaisir mais aussi de souffrance dans notre "cave". Je n'oublierai jamais les longues journées (nuits) à accumuler les spectres ensemble. Je remercie également Dimitris Sofikitis qui a bien voulu descendre pour continuer l'expérience ainsi que Ridha Horchani qui commence sa thèse, je vous souhaite bonne chance à tous les deux.

Je remercie aussi les voisins ralentisseurs, Nicolas Vanhaecke, Nicolas Saquet, Jérôme Beugnon et Manou Manabendra Nath Bera, j'ai beaucoup apprécié et appris de voir vos expériences naître et grandir, et c'était toujours un plaisir de discuter avec vous.

Merci à Andrea Fioretti, Cyril Drag et Louis Cabaret qui m'ont donné plein de conseils et d'astuces.

Un remerciement spécial aux théoriciens, et particulièrement à Nadia Bouloufa et Olivier Dulieu pour toutes les discussions et toutes les choses qu'ils m'ont apprises sur les molécules pendant ces années.

J'ai eu la chance de travailler avec de nombreux visiteurs : Janming Zhao, Maria Allegrini, Tom F. Gallagher, Duncan A. Tate, ils ont permis d'enrichir ces années par un regard extérieur et différent, et je les remercie pour l'aide apportée.

Merci à Béatrice Chatel pour m'avoir accueilli dans son laboratoire, et pour m'avoir donné les bases du façonnage d'impulsions.

J'adresse tous mes remerciements à Christian Bordas et Frédéric Merkt qui ont eu la gentillesse d'accepter d'être les rapporteurs de ce travail, ainsi qu'à Maria Allegrini et Danielle Dowek pour leur participation au jury de ma soutenance.

A toutes les personnes ayant été dans le "groupe de midi" je voudrais les remercier d'avoir partagé tous ces repas agréables et conviviaux.

Un merci aussi pour les membres du grolac, qui ont supporté mes fausses notes, ça été un réel plaisir de jouer un peu de musique avec vous.

Un merci également à tout le personnel du laboratoire, l'atelier électronique, merci à Alain Jucha et Arnaud Recher pour les étincelles ; l'atelier mécanique, merci à Patrice Leroy pour m'avoir appris quelques astuces ; le support administratif, merci à Amanda Trépagny



*qui m'a aidé dans les nombreuses tâches administratives, merci à Josiane Felgines pour toujours trouver des arrangements pour les missions ; Merci aussi à tous ceux que je n'ais pas cité et avec qui j'ai fais un bout de chemin.*

*Et pour finir, je tiens a remercier particulièrement mes amis et ma famille qui m'ont toujours soutenu.*

Merci à tous !





# Table des matières

<b>I Molécules Froides</b>	<b>19</b>
<b>1 Molécules froides - Photoassociation</b>	<b>21</b>
1.1 Production de molécules froides . . . . .	22
1.2 Formation de molécules froides via photoassociation . . . . .	24
1.2.1 Photoassociation . . . . .	24
1.2.2 Stabilisation des molécules . . . . .	25
1.3 Quelques points de physique moléculaire . . . . .	28
1.3.1 Symétries moléculaires . . . . .	28
1.3.1.a Cas (a) de Hund : $\Delta E^{el} \gg \Delta E^{SO} \gg \Delta E^{rot}$ . . . . .	29
1.3.1.b Cas (c) de Hund : $\Delta E^{SO} \geq \Delta E^{el} \gg \Delta E^{rot}$ . . . . .	29
1.3.2 Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques . . . . .	30
1.3.3 Moment de transition . . . . .	31
1.3.3.a Moment dipolaire électrique . . . . .	32
1.3.3.b Facteurs de Franck-Condon . . . . .	32
1.3.3.c Facteurs de Hönl-London . . . . .	33
<b>2 Montage expérimental et détection de molécules froides</b>	<b>35</b>
2.1 Piège Magnéto Optique . . . . .	36
2.2 Détection et acquisition . . . . .	36
2.3 Lasers . . . . .	39
2.3.1 Laser femtoseconde . . . . .	41
2.3.1.a Façonnage d'impulsions . . . . .	41
2.3.1.b Sélection des impulsions (Pulse Pickers) . . . . .	43
2.4 Processus d'ionisation et détection des molécules . . . . .	43
2.4.1 Efficacité de la détection . . . . .	44
2.4.2 Etat triplet a $^3\Sigma_u^+$ . . . . .	45
2.4.2.a Détection usuelle de l'état triplet ( $13500 - 14300 \text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	45
2.4.2.b Nouvelle détection de l'état triplet ( $15800 - 16300 \text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	48
2.4.3 État singulet X $^1\Sigma_g^+$ . . . . .	49
2.4.3.a Détection à un photon ( $29200 \text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	49
2.4.3.b Détection large bande, via B $^1\Pi_u$ ( $12800 - 13300 \text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	50
2.4.3.c Détection via C $^1\Pi_u$ ( $15600 - 16200 \text{ cm}^{-1}$ ) . . . . .	54
2.5 Conclusion . . . . .	56

<b>3</b>	<b>Spectroscopie de molécules de grande élancement</b>	<b>57</b>
3.1	<b>Spectroscopie de l'état <math>0_g^-</math></b>	58
3.1.1	Niveaux rotationnels	59
3.1.2	Profil des raies de photoassociation	60
3.1.3	Position des niveaux ro-vibrationnels du potentiel $0_g^-$	62
3.2	<b>Raies géantes</b>	64
3.2.1	Spectres de photoassociation	64
3.2.2	Molécules formées à partir des raies géantes	65
3.2.2.a	Utilisation de la détection "standard"	66
3.2.2.b	Utilisation de la détection "DCM"	68
3.2.3	Mécanismes possibles pour la formation des raies géantes	70
3.3	<b>Conclusion</b>	73
<b>4</b>	<b>Formation de molécules dans l'état singulet <math>X^1\Sigma_g^+</math></b>	<b>75</b>
4.1	<b>Nouvelles raies dans l'état fondamental (<math>X^1\Sigma_g^+</math>)</b>	77
4.1.1	Spectroscopies pour la recherche de mécanismes de formation de molécules froides	77
4.1.1.a	Avec la détection large bande	77
4.1.1.b	Avec une détection sélective	79
4.1.2	Mécanisme de formation de molécules froides	80
4.2	<b>Conclusion</b>	84
<b>5</b>	<b>Excitation de molécules par un laser femtoseconde (sur des molécules de grandes élancements)</b>	<b>85</b>
5.1	<b>Propositions théoriques</b>	86
5.1.1	Avec deux impulsions - Pompe-sonde	86
5.1.2	Peigne de fréquences	88
5.2	<b>Destruction et dépompage des molécules</b>	90
5.2.1	Nos expériences	91
5.2.1.a	Effet d'un laser femtoseconde sur les molécules	91
5.2.1.b	Laser à fibre (1074 nm)	96
5.2.1.c	Deux lasers de détection pulsés	96
5.2.2	Simulation	99
5.3	<b>Conclusion</b>	102
<b>6</b>	<b>Refroidissement vibrationnel - Molécules sans vibration (<math>v = 0</math>)</b>	<b>103</b>
6.1	<b>Autres expériences formant des molécules sans vibration</b>	105
6.1.1	$K_2$ [Nikolov et al., 2000]	105
6.1.2	$RbCs$ [Sage et al., 2005]	107
6.1.3	$Cs_2$ [Danzl et al., 2008]	109
6.1.4	$LiCs$ [Deiglmayr et al., 2008]	110
6.2	<b>Pompage optique et refroidissement vibrationnel</b>	112
6.2.1	Expérience	113
6.2.2	Simulation	118

---

6.2.3	Critères principaux pour la réalisation du refroidissement vibrationnel	119
6.2.4	Extension au refroidissement de la rotation . . . . .	120
6.2.4.a	Exemple de refroidissement de la vibration et de la rotation	120
6.3	<b>Conclusion</b> . . . . .	123
<b>A</b>	<b>Spectroscopie de l'état <math>0_g^-</math></b>	<b>125</b>
<b>B</b>	<b>Spectroscopie de l'état triplet <math>a^3\Sigma_u^+</math></b>	<b>129</b>
<b>C</b>	<b>Articles publiés sur les molécules froides</b>	<b>131</b>
<b>II</b>	<b>Atomes de Rydberg</b>	<b>141</b>
<b>7</b>	<b>Atomes de Rydberg</b>	<b>143</b>
7.1	Résumé des propriétés des états de Rydberg . . . . .	145
7.2	Montage expérimental . . . . .	146
<b>8</b>	<b>Blocage dipolaire à résonance de Förster : [Vogt et al., 2006]</b>	<b>149</b>
<b>9</b>	<b>Blocage dipolaire contrôlé par champ électrique : [Vogt et al., 2007]</b>	<b>157</b>
<b>10</b>	<b>Simulations du blocage dipolaire : [Chotia et al., 2008]</b>	<b>165</b>
<b>11</b>	<b>Ionisation d'un gaz de Rydberg froid : [Viteau et al., 2008]</b>	<b>189</b>
	<i>Conclusion générale</i>	199



# Introduction générale

Depuis les vingt cinq dernières années, les expériences de refroidissement d'atomes par lasers ont permis de nombreuses avancées dans de multiples domaines de la physique [Chu et al., 1997]. On citera, par exemple, les progrès en métrologie, concernant les horloges atomiques [Bize et al., 2004], ou la démonstration des condensats atomiques de Bose-Einstein [Cornell et al., 2001]... En plus de la possibilité de réaliser des mesures très précises, les basses températures obtenues (inférieures au milliKelvin) permettent de sonder et de contrôler les interactions et les collisions entre atomes froids. A basse température les interactions peuvent en effet facilement être sondées, car leurs énergies sont plus grandes que l'énergie thermique. Ces interactions ou collisions peuvent perturber les mesures, comme dans le cas des horloges atomiques. Elles ont dans ce cas plutôt un effet parasite. Elles jouent, en revanche, un rôle central pour l'étape de thermalisation dans le refroidissement évaporatif permettant d'atteindre la dégénérescence quantique d'un gaz avec l'obtention d'un condensat de Bose-Einstein [Anderson et al., 1995], ou dans le refroidissement sympathique d'un gaz de Fermi avec les atomes d'un condensat de Bose-Einstein [DeMarco and Jin, 1999]. L'étude de ces interactions et collisions est donc un champ de recherche en lui-même, pour mieux les comprendre, les caractériser et les contrôler. Durant ma thèse, avec l'excitation d'atomes froids sur des états de Rydberg, nous avons commencé par étudier les interactions dipôle-dipôle à très longue portée, c'est à dire pour des distances interatomiques typiques de l'ordre du micromètre. Nous avons poursuivi des études de l'interactions dipôle-dipôle, mais à plus faible portée ( $\sim 30 < R < \sim 50$  nm) dans des expériences de formation de molécules froides via la photoassociation d'atomes froids

Les expériences abordées dans cette thèse, que ce soit pour les atomes de Rydberg ou les molécules froides ont nécessité la mise en œuvre de nouveaux dispositifs lasers. Dans le cas des atomes de Rydberg, le but des expériences a été de réaliser une excitation laser à haute résolution d'atomes froids vers des états très excités. Cela a nécessité de mettre en œuvre une excitation à trois étapes avec, en particulier, la mise au point d'un dispositif laser infrarouge à  $1.47 \mu\text{m}$ . Dans le cas des molécules froides, deux dispositifs lasers ont dû être développés. L'un concernait un laser à colorant pulsé (impulsion de 10 ns, avec un taux de répétition de 10 Hz) avec une très large bande spectrale ( $25 \text{ cm}^{-1}$ ) de manière à pouvoir détecter, par photoionisation, simultanément des molécules dans des niveaux de vibration différents. L'autre système laser est un laser à mode bloqué commercial (impulsion inférieures à 100 fs, taux de répétition 80 MHz) mis en œuvre pour exciter les différents niveaux de vibration des molécules froides, de manière à modifier la distribution des populations dans ces différents niveaux.

J'ai résumé ici les deux mots clefs, qui ont accompagné le développement de cette



thèse, interaction dipôle-dipôle et mise en œuvre de dispositifs lasers. La motivation de cette thèse a concerné la démonstration de nouveaux effets physiques. Le premier concerne la limitation de l'excitation des atomes froids dans des niveaux de Rydberg, liée à leur interaction dipôle-dipôle : le blocage dipolaire, dont la première démonstration a été faite au cours de cette thèse. La seconde motivation a été la manipulation de la vibration de la molécule en façonnant les impulsions lasers femtosecondes. Il s'agissait de supprimer les fréquences correspondant à l'excitation du niveau de vibration  $v=0$  afin de pouvoir transférer et accumuler, par pompage optique, toutes les molécules dans ce niveau. La première démonstration d'un refroidissement laser de la vibration des molécules a également été réalisée pendant cette thèse.

Ce mémoire de thèse est divisé en deux parties, la première, et partie centrale de cette thèse, concerne les molécules froides et la seconde, mentionnée rapidement, concerne les expériences sur les atomes froids de Rydberg, auxquelles j'ai contribué. J'ai effectué ma thèse dans le groupe molécules froides du laboratoire Aimé Cotton conjointement avec un autre doctorant, Amodsen Chotia. Nous partageons donc la plupart des résultats obtenus, et nous avons décidé de présenter chacun la partie qui nous concerne principalement. Le mémoire d'Amodsen Chotia sera focalisé avant tout sur la partie atomes froids de Rydberg, alors que le mien porte essentiellement sur les molécules froides.

## Molécules Froides

Au cours de cette thèse, nous nous sommes concentrés sur la formation de molécules froides, principalement sur la production d'un échantillon de molécules sans vibration dans l'état fondamental. Avoir à disposition des échantillons de molécules dans l'état électronique fondamental sans vibration ni rotation, le plus froids et le plus denses possible, est une condition nécessaire pour réaliser des expériences futures et ouvrir ainsi un nouveau domaine de la physique, comme il a été possible de faire avec les atomes froids. Les degrés de libertés internes des molécules offrent, avec beaucoup de configurations envisageables, plus de possibilités que les atomes [Doyle et al., 2004, Krems, 2005, Dulieu et al., 2006]. Les échantillons de molécules froides doivent permettre de réaliser une spectroscopie très précise avec un large domaine d'application. Des expériences de mesure du dipôle de l'électron en utilisant le champ électrique créé par le dipôle d'une molécule très polaire ont été proposées et sont en cours. Une telle mesure permettrait de répondre au problème de la violation de la parité dans l'inversion du temps et donc d'affiner les limites du modèle standard de physique théorique [Hunter, 1991, Hudson et al., 2002]. Des mesures d'une éventuelle variation des constantes fondamentales sont envisageables. On peut également penser à contrôler des réactions chimiques, c'est le domaine de la chimie froide. Un autre aspect est l'étude de condensats moléculaires et plus généralement de gaz quantiques. Pour le moment les seuls condensats moléculaires réalisés sont très particuliers car ils sont constitués de molécules dans un des derniers niveaux de vibrations formées à partir d'un gaz dégénéré de fermions. La distance internucléaire est de l'ordre de  $1000 a_0$ , ce qui constitue des molécules très particulières. Des transitions entre un condensat moléculaire et un gaz de paires de Cooper sont observées dans ces systèmes (transition BEC-BCS) [Jochim et al., 2003]. A part ce cas très particulier, pour obtenir un condensat moléculaire stable il est nécessaire que les molécules soient dans leur état fondamental (électronique, vibration et rotation), pour éviter l'effet de chauffage par toute collision inélastique. Pour finir cette liste qui pourrait encore s'étendre avec de nombreuses propositions et idées d'utilisation des molécules froides (voir par exemple la revue [Krems, 2008]), je mentionne qu'il y a aussi un grand enthousiasme sur l'utilisation de molécules polaires dans le cadre de l'information quantique [DeMille, 2002, Côté, 2006, André et al., 2006]. Bien que non exhaustive, la liste donnée ci-dessus motive largement l'effort fait sur les molécules froides. De nombreuses voies sont explorées, justifiées aussi par la richesse du domaine.

Les méthodes de refroidissement par laser, qui sont très efficaces pour les atomes, ne sont pas adaptables (simplement) pour les molécules. En effet, le refroidissement laser repose sur des successions d'absorption et d'émission de photons entre deux niveaux. Pour cela, il faut que les atomes restent sur l'un au l'autre des deux niveaux associés au processus de refroidissement, avec en cas de "fuites" vers d'autres niveaux, la possibilité de "réinjecter" par pompage optique les atomes perdus pour cette transition par l'ajout de lasers repompeurs. Pour les molécules, le nombre de niveaux accessibles est beaucoup trop important, car en plus des états électroniques, il faut considérer la vibration et la rotation. Isoler une transition à deux niveaux demanderait un nombre excessif de lasers pour repomper les molécules dans un seul niveau. C'est pourquoi, pour obtenir un échantillon de molécules le plus froid et le plus dense possible, de nombreuses autres approches et tech-

niques sont développées. Différentes méthodes sont utilisées, on peut les classer en deux grandes catégories, avec d'une part les expériences partant directement de molécules et d'autre part, les expériences formant des molécules par l'association d'atomes froids. Les méthodes partant de molécules ont l'avantage de former des échantillons de molécules en général sans vibration, et avec peu de rotation. Les températures obtenues sont comprises entre le Kelvin et le milliKelvin. A l'inverse, les molécules formées par association d'atomes froids sont généralement dans des niveaux présentant une forte vibration mais avec peu de rotation. Par contre, ces molécules sont très froides (sub-milliKelvin) car elles conservent la température initiale des atomes (sub-millikelvin - sub-microkelvin). Il y a différents types de méthodes utilisant directement des molécules, je les détaillerai dans le chapitre suivant. On peut citer entre autres, les méthodes de refroidissement sympathique en utilisant un bain d'hélium [Weinstein et al., 1998] et les méthodes de ralentissement de molécules dans un jet supersonique [Bethlem et al., 1999].

Pour les techniques utilisant l'association d'atomes froids, trois possibilités permettent d'associer les atomes, par laser avec la photoassociation [Fioretti et al., 1998], par champ magnétique à travers une résonance de Feshbach [Donley et al., 2002], ou bien par collision à trois corps dans un gaz de Fermi [Jochim et al., 2003]. Toutes ces méthodes de production de molécules froides seront aussi détaillées dans le chapitre 1.

Si en partant de molécules, les gaz froids obtenus correspondent à des molécules également froides dans leurs degrés de libertés internes, il n'en est pas de même pour les molécules formées par association. De très gros progrès ont été obtenus récemment dans différentes directions. Certains mécanismes permettent de former les molécules dans un seul état (magnétoassociation). Lorsque les molécules sont préférentiellement dans un état de vibration donné, on peut envisager de les transférer par processus Raman vers des niveaux de plus basse vibration, voire le niveau  $v = 0$  [Sage et al., 2005]. Récemment le transfert cohérent a été obtenu par processus STIRAP pour les molécules de  $Cs_2$  (dites de Feshbach) créées dans un condensat atomique de césium et transférées dans le niveau vibrationnel  $v_X = 73$  de l'état singulet [Danzl et al., 2008] et aussi dans le niveau sans vibration ( $v_X = 0$ ) après une deuxième étape STIRAP. Des résultats similaires ont été obtenus par deux autres groupes mais où le transfert a lieu vers le premier niveau de l'état triplet, pour des molécules de  $Rb_2$  à Innsbruck [Lang et al., 2008] et pour des molécules de  $KRb$  à Boulder [Ni et al., 2008]. Ce dernier groupe a également transféré les molécules dans le niveau de vibration le plus bas de l'état singulet et mesuré le moment dipolaire de la molécule dans les deux états singulet et triplet. Ces différents résultats sont très prometteurs pour la suite des expériences avec des molécules froides.

Une autre approche consiste à considérer la formation de molécules via photoassociation qui permet de produire un grand nombre de molécules dans un gaz froid thermique (piège magnéto optique) mais dans de multiples niveaux de vibration. Au cours de ma thèse nous avons réalisé différentes études sur la formation des molécules de césium via photoassociation, avec comme objectif de former des molécules dans des niveaux avec peu de vibration. Nous partons d'un gaz thermique d'atomes de césium, et nous utilisons la photoassociation pour former des molécules froides [Fioretti et al., 1998]. Avec le savoir faire accumulé aux cours des dix dernières années, nous avons aussi la possibilité de piéger les molécules formées, à l'aide d'un piège quadrupolaire magnétique (pour les molécules

dans l'état triplet) [Vanhaecke et al., 2002] ou dans un piège dipolaire avec un laser  $CO_2$ . Nous avons vu que les collisions atome-molécule et molécule-molécule limitent la durée de vie des molécules dans le piège [Staanum et al., 2006, Zahzam et al., 2006]. Dans le cas de molécules avec de l'énergie interne (vibration) ces collisions peuvent être inélastiques et induire des transitions vers des niveaux différents et un chauffage. Pour s'affranchir de ces collisions inélastiques et pouvoir augmenter les densités et temps de vie dans les pièges, il est nécessaire de préparer les molécules dans leur état fondamental, sans vibration, ni rotation. Ensuite, pour tester de nouveaux schémas de formation de molécules (avec le minimum de vibration) il a été nécessaire de développer une détection non-sélective pour les différents niveaux vibrationnels, permettant de détecter en même temps les molécules formées quelque soit leur niveau vibrationnel dans l'état fondamental singulet. Cette nouvelle détection utilisant un laser à colorant pulsé de large bande spectrale (10 ns, 10 Hz,  $25\text{ cm}^{-1}$ ) nous a permis en détectant un grand nombre de molécules de trouver de nouveaux mécanismes par la photoassociation conduisant à la formation efficace de molécules avec une distribution de population dans les niveaux vibrationnels  $0 < v < 10$ . Pour finir, nous avons démontré une nouvelle méthode, permettant de réaliser un pompage optique des molécules, en utilisant un laser femtoseconde façonné, et de réaliser ainsi un refroidissement vibrationnel des molécules en considérant l'état  $v_X = 0$  comme l'état noir. Nous avons formé un échantillon de plusieurs milliers de molécules, dans l'état fondamental et sans vibration [Viteau et al., 2008].

La partie molécules froides est divisée en six chapitres, rapportant les différents résultats que nous avons obtenus au cours de ma thèse :

- Le premier chapitre présente les différentes méthodes permettant d'obtenir des molécules froides et les quelques points de physique moléculaire qui seront utiles tout au long de ce mémoire.

- Le second chapitre décrit le montage expérimental, avec principalement les nouveautés qui ont été apportées au cours de ma thèse et en particulier sur les systèmes laser et les mécanismes de détection qui sont étudiés en détail dans ce chapitre.

- Le troisième chapitre est consacré aux études spectroscopiques réalisées avec des molécules électroniquement excitées et de grandes elongations. Nous avons à cette occasion refait la spectroscopie de l'état  $0_g^-$  ( $6s + 6p_{3/2}$ ) en gagnant un ordre de grandeur dans la résolution par rapport aux données précédentes. Et nous avons étudié particulièrement des raies, dites "géantes", n'appartenant pas à la progression vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ . En utilisant les différentes détections mise en œuvre, nous avons analysé les niveaux de vibration dans lesquels les molécules sont formées.

- Le quatrième chapitre est focalisé sur la recherche de nouveaux mécanismes permettant de former des molécules dans l'état singulet avec un minimum de vibration. Après un bref survol des différentes idées que nous avons testées, je présente en détail le mécanisme permettant de former efficacement des molécules dans une distribution de niveaux de vibration très profonds ( $0 < v < 10$ ) de l'état fondamental singulet.

- Le cinquième chapitre examine les différentes possibilités d'utilisation d'impulsions laser façonnées pour la formation et le contrôle cohérent de molécules. Je donne les résultats

obtenus sur nos expériences testant l'influence des impulsions d'un laser femtoseconde sur les molécules froides en montrant une destruction et une redistribution de molécules avec ce laser, mais plus généralement avec des lasers spectralement larges.

- Le sixième chapitre décrit brièvement les différentes expériences réalisées dans les autres groupes formant des molécules sans vibration. Le reste du chapitre présente notre expérience et nos simulations de pompage optique utilisant un laser femtoseconde, permettant de refroidir la vibration des molécules en façonnant celui-ci tel que l'état  $v = 0$  soit un état noir. Nous réalisons de cette façon un échantillon de molécules sans vibration.

## Atomes de Rydberg

La physique des atomes de Rydberg froids est un champ de recherche à l'intersection de plusieurs disciplines : naturellement la physique atomique, mais aussi la physique moléculaire, la physique de l'état solide ou encore la physique des plasmas. Les interactions dipôle-dipôle sont en effet très importantes dans un gaz d'atomes de Rydberg, ceci est dû à leur très grande polarisabilité. Les interactions entre atomes correspondent à de très grandes portées (jusqu'à plusieurs micromètres). Pour un gaz froid d'atomes de Rydberg et pour une durée typique des expériences de quelques microsecondes, les atomes se déplacent en général sur des distances inférieures aux distances internucléaires : on parle de gaz gelé. Dans le cas d'atomes de Rydberg, interagissant fortement entre eux, ce gaz gelé peut être comparé à un solide amorphe tel un verre de spin, avec une distribution aléatoire de dipôles, en interaction. Ce modèle de gaz gelé cesse d'être valable lorsque les interactions entre atomes deviennent trop importantes et lorsque les temps de l'expérience deviennent suffisamment long pour entraîner des collisions entre atomes de Rydberg. Ces collisions produisent en général de l'ionisation Penning. Il est toujours difficile d'oublier la présence d'ions dans les expériences de Rydberg. Inversement, comme nous le verrons dans la suite, les espèces Rydberg (atomes ou molécules) jouent un rôle très important dans les plasmas, ils se forment à l'intérieur de plasma, par recombinaison à trois corps. Un gaz d'atome de Rydberg peut aussi évoluer spontanément vers un plasma [Robinson et al., 2000, Gocke and Röpke, 2006].

Dans nos études sur les atomes de Rydberg, nous nous sommes intéressés aux interactions entre atomes et plus particulièrement au phénomène de blocage dipolaire qui en découle. Le blocage dipolaire a été proposé dans le cadre de l'information quantique pour la réalisation d'une porte quantique (de phase), brique élémentaire possible d'un futur ordinateur quantique [Jaksch et al., 2000, Lukin et al., 2001]. Le principe du blocage dipolaire est le suivant : lorsqu'un ensemble d'atomes est excité sur un état de Rydberg, le premier atome porté dans cet état va interagir fortement avec ses voisins et décaler la position en énergie du niveau de Rydberg que l'on veut exciter. Ainsi, si le décalage est supérieur à la largeur spectrale du laser, l'excitation vers un état de Rydberg ne sera plus possible pour les atomes voisins du premier atome excité, limitant et bloquant la suite de l'excitation.

Au commencement de cette thèse, plusieurs groupes étudiaient ce phénomène de blocage d'une excitation Rydberg. Les premières expériences concernent l'interaction de Van der Waals entre atomes de Rydberg (liée à leur grande polarisabilité) et qui correspond à une interaction du second ordre [Tong et al., 2004, Singer et al., 2004, Liebisch et al., 2005]. Dans toutes ces expériences la caractérisation du blocage dipolaire est complexe, et peut être influencée par l'effet des ions qui peuvent être présents pendant l'excitation [Li et al., 2005]. Dans notre cas, nous avons étudié le blocage dipolaire (pour une interaction dipôle-dipôle du premier ordre). Nous avons montré et contrôlé le blocage dipolaire en utilisant un nouveau schéma d'excitation vers un état de Rydberg,  $np$ , sur des lasers continus avec une petite largeur spectrale ( $< \text{MHz}$ ). Nous avons pu ainsi réaliser des études spectroscopiques très précises, avec une résolution plus basse que les interactions dipôle-dipôle entre atomes, permettant d'observer l'effet de blocage. C'est le nouveau dispositif d'excitation avec deux diodes laser en cavité étendue et un laser Ti:Sa qui nous permet

ces avancées. Premièrement, en utilisant un couplage résonnant, appelé résonance de Förster en analogie avec la biologie, où de tels couplages sont couramment utilisés avec par exemple la méthode FRET (Förster (ou Fluorescent) resonance energy transfer) qui permet de déterminer de faibles distances entre molécules et d'observer leur dynamique (voir la revue [Rajesh and Periasamy, 2003]). Cette résonance avait déjà été étudiée dans notre groupe [Mourachko et al., 1998] et permet, pour le césium avec  $n < 42$ , de créer un dipôle en couplant les états  $p$  avec les états  $s$  voisins suivant la réaction :

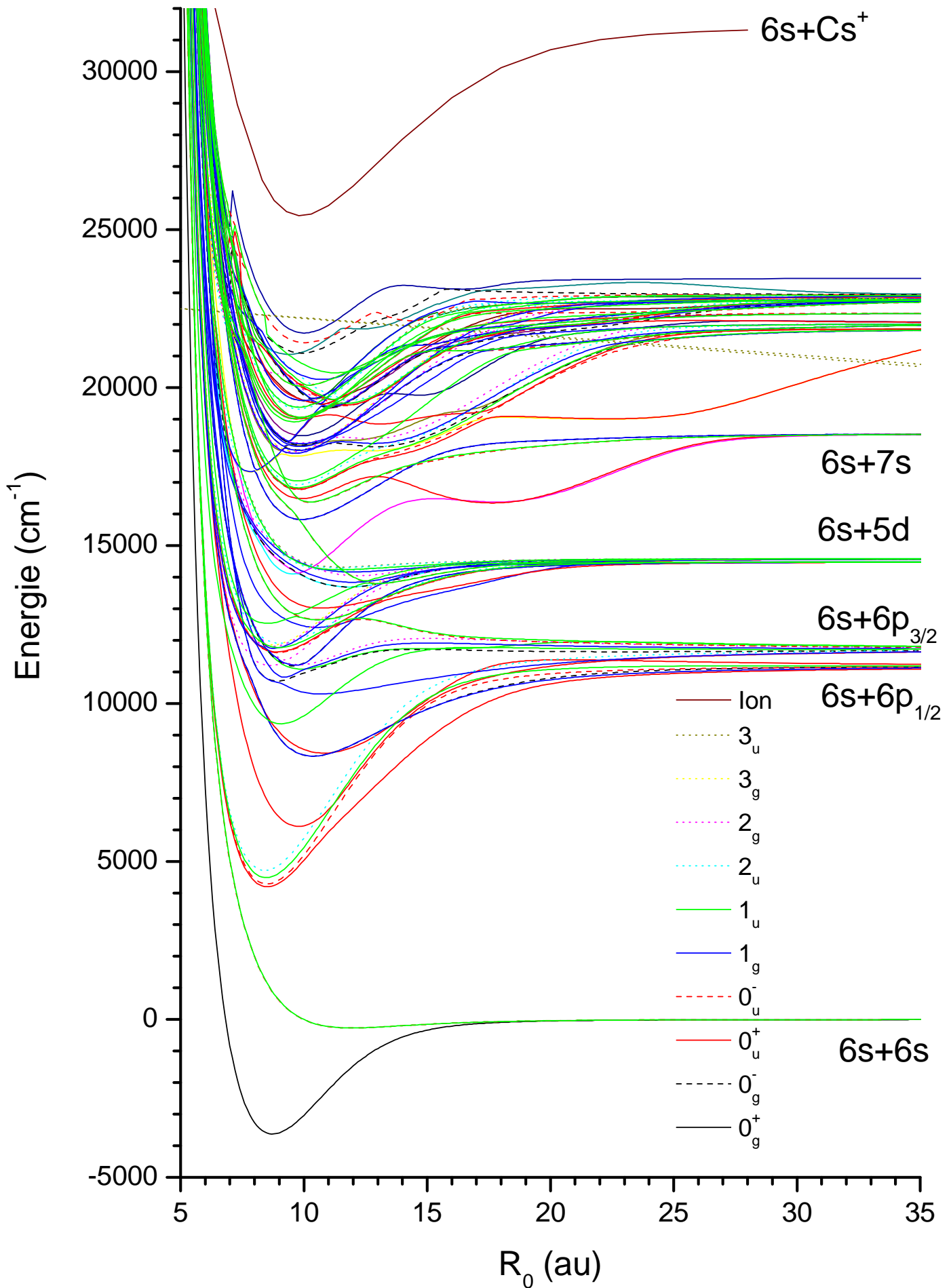


Ce couplage ayant lieu pour une position très précise de l'état  $p$  par rapport aux deux états  $s$ , il a lieu pour un champ électrique donné. Ainsi nous pouvons contrôler l'interaction directement avec un champ électrique, et nous avons observé en utilisant ces résonances de Förster, pour la première fois le blocage dipolaire [Vogt et al., 2006]. Un an après, nous avons également démontré une limitation de l'excitation en contrôlant le dipôle des atomes de Rydberg avec un champ électrique extérieur [Vogt et al., 2007].

La plus grosse difficulté dans ces expériences est de contrôler les effets parasites, comme la présence d'ions. Nous avons montré avec deux simulations différentes [Chotia et al., 2008] que si des ions étaient formés, avant ou pendant l'excitation, ils pouvaient par le champ électrique qu'ils créent, mimer l'effet de blocage. Nous avons dû nous assurer de l'absence d'ions et améliorer la détection pour pouvoir réaliser un comptage d'ions uniques. De plus nous avons étudié les processus d'ionisation des atomes de Rydberg [Viteau et al., 2008]. Cette étude permet de mieux comprendre les divers mécanismes de formation d'ions dans les gaz de Rydberg. Cette meilleure compréhension est très importante pour l'étude des plasmas ultra-froids qui peuvent se former à partir de gaz de Rydberg [Robinson et al., 2000, Killian et al., 2007]. Les études des plasmas ultra-froids ouvrent un nouveau domaine, où l'un des principaux buts serait de former un plasma (neutre) très fortement corrélé, où l'énergie coulombienne domine l'énergie thermique, pouvant ainsi conduire à une cristallisation.

# Première partie

## Molécules Froides







# Chapitre 1

## Molécules froides - Photoassociation

Dans les années 1980, une très grande avancée a été réalisée en physique avec l'apparition des techniques de refroidissement laser des atomes. Ces méthodes permettent d'atteindre de très basses températures (de quelques centaines de microkelvin à des températures sub-microkelvin). Ces températures extrêmes permettent d'obtenir de nouvelles conditions expérimentales, où les effets de la mécanique quantique deviennent prédominants. L'exemple le plus significatif est sûrement la réalisation de la condensation de Bose-Einstein, récompensée par le prix Nobel en 2001 (Eric A. Cornell, Wolfgang Ketterle et Carl E. Wieman [Cornell et al., 2001]), et on peut rappeler que quatre ans auparavant le prix Nobel de physique fut également donné dans le domaine des atomes froids (Steven Chu, Claude Cohen-Tannoudji et William D. Phillips [Chu et al., 1997]). En revanche le refroidissement laser est réalisé seulement sur certains atomes (tous les alcalins, la plupart des alcalino-terreux, certains gaz rares dans leur état métastable et quelques autres atomes), car il nécessite de pouvoir réaliser de nombreux cycles d'absorption/émission spontanée. Ceci implique de pouvoir isoler une transition entre deux niveaux donnés. Pour les molécules, les degrés de libertés internes ajoutent un très grand nombre de niveaux (de vibration et de rotation) ce qui empêche d'obtenir (simplement) une transition fermée entre deux niveaux et de pouvoir appliquer les techniques standard de refroidissement laser. Il faut donc avoir recours à d'autres méthodes de refroidissements. Voici un tableau récapitulatif des principales méthodes (inspiré de l'article [Krems, 2008]) :

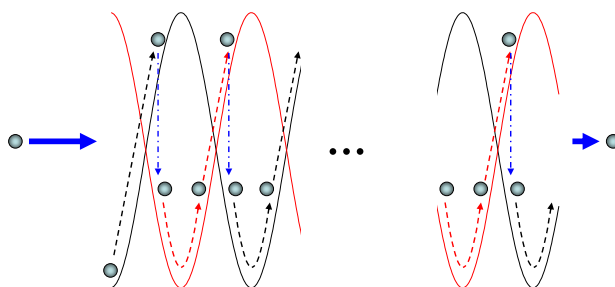
Méthode	Molécules	T	N
Résonance de Feshbach	$Li_2, K_2, Cs_2, Rb_2, Na_2, Cs_4, KRb$	50 nK	>100 000
Photoassociation	$Rb_2, Cs_2, He^*_2, H_2, Li_2, Na_2, K_2, Ca_2, KRb, RbCs, NaCs, LiCs, LiRb$	30 $\mu$ K	200 000
Condensation de paires d'atomes de Fermi	$Li_2$	0.2 $\mu$ K	2 000 000
Décélérateur Stark	$^{14}NH_3, ^{14}ND_3, ^{15}NH_3, CO^*, OH, OD, YbF, H_2CO, SO_2, C_7H_5N$	25 mK	10 000
Décélérateur Zeeman	$H, D, O_2$	-	-
Décélérateur Stark Rydberg	$H$	350 mK	-
Refroidissement sympathique	$ArH^+, ArD^+, N_2H^+, N_2D^+, H_3^+, D_3^+, D_2^+, H_2D^+, [C^{16}H^{14}N_2O_9S]^+$	<20 mK	1 000
Filtrage	$H_2CO, ND_3, S_2, D_2O$	1 K	-
Collision de 2 jets	$NO$	400 mK	-
Refroidissement dans un gaz tampon	$CaH, CaF, VO, PbO, NH, ND$	400 mK	$10^{13}$

Dans ce chapitre, je vais présenter les principales méthodes permettant de produire des échantillons de molécules froides. Je détaillerai plus particulièrement le principe de la photoassociation que nous utilisons sur notre expérience. La dernière partie présente quelques notions de physique moléculaire qui seront utiles pour la suite.

## 1.1 Production de molécules froides

La première classe de méthodes, la plus naturelle, part directement de molécules. Pour cela plusieurs méthodes ont été proposées et réalisées, en voici une liste des plus importantes :

- Le refroidissement par collision et thermalisation avec les atomes d'un bain d'hélium refroidit par cryogénie permet d'obtenir des températures jusqu'à 250 mK (avec un bain  $^3\text{He}$ ) [Weinstein et al., 1998].
- Le ralentissement de jet supersonique : la température dans un jet supersonique est de l'ordre du Kelvin mais en translation rapide dans le référentiel du laboratoire, des étapes de ralentissement sont appliquées, permettant de ralentir et même de stopper un paquet de molécules (cf. fig. 1.1).



**FIGURE 1.1** – Schéma de principe d'un décélérateur. Les particules dans un jet arrivent sur un potentiel (créé par un gradient de champ) et sont ralenties. Comme il n'est pas possible de faire des gradients trop importants, l'astuce est, une fois les particules arrivées en haut du potentiel, de permuter (très rapidement) sur un autre potentiel (noir→rouge), puis de recommencer autant de fois que nécessaire pour ralentir, ou arrêter ces particules.

Les étapes de ralentissement peuvent être de plusieurs types :

- avec des gradients de champ électrique intense (ralentisseur Stark) appliqués sur des molécules polaires. Une alternance d'électrodes crée les différents potentiels permettant de ralentir un jet supersonique de molécules. [Bethlem et al., 1999].
- avec des gradients de champ magnétique (ralentisseur Zeeman), avec une succession de bobines magnétiques, des gradients de champ sont créés, permettant de ralentir et stopper des molécules possédant un moment dipolaire magnétique [Vanhaecke et al., 2007, Narevicius et al., 2008]
- avec des gradients de champ électrique, mais appliqués sur des molécules (ou atomes) de Rydberg, permettant d'utiliser des champs électriques beaucoup plus faibles en utilisant le très fort dipôle que peut présenter les états de Rydberg

[Procter et al., 2003, Vliegen et al., 2004]. (Actuellement une expérience Stark-Rydberg est en cours au laboratoire.)

- Par sélection de vitesse, en déviant un jet effusif par un champ électrostatique [Rangwala et al., 2003].
- Par la rotation rapide d'une buse [Gupta and Herschbach, 1999]
- Par collision entre deux jets [Elioff et al., 2003]

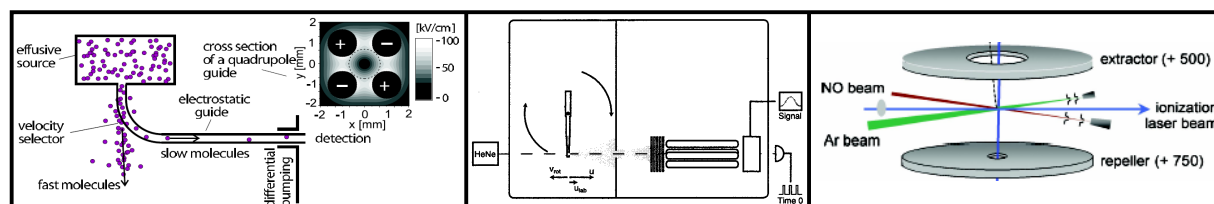


FIGURE 1.2 – Schémas tirés des différents articles (voir plus haut)

**A droite** : filtrage par un guide électrostatique. Un jet moléculaire effusif est dévié par un champ électrostatique, mais seules les molécules les plus lentes vont suivre la bonne trajectoire, et peuvent être capturées par le guide électrostatique.

**Au milieu** : un jet effusif est créé à partir d'une buse en rotation très rapide, de manière à compenser la vitesse en sortie de la buse du jet. Ainsi, les molécules, ont dans le référentiel du laboratoire une très petite vitesse.

**A gauche** : collision entre deux jets. Des collisions élastiques entre un jet d'argon et un jet de NO, avec un angle particulier, permettent de récupérer les molécules NO pratiquement à l'arrêt dans le référentiel du laboratoire.

Ces méthodes permettent d'atteindre des températures sub-Kelvin, pouvant approcher le milliKelvin, on peut parler de molécules froides. Ces méthodes partant directement de molécules dans l'état fondamental, génèrent, en général, des échantillons de molécules avec très peu d'énergie interne. Seules les expériences démarrées avec des atomes froids permettent d'atteindre des températures plus basses, "ultra-froides", sub-milliKelvin à sub-microkelvin. Par contre elles forment généralement des molécules avec beaucoup d'énergie interne, principalement dans la vibration. En effet l'association de deux atomes en une molécule se fait lors d'une collision à grande distance, laissant la molécule dans un niveau vibrationnel de grande elongation.

Pour l'association des atomes, il faut utiliser un processus dissipatif au cours de la collision entre ces atomes. Pour cela trois voies différentes ont été démontrées :

- La première démonstration, la photoassociation, se déroule en deux étapes, l'excitation des deux atomes vers un état moléculaire excité et la désexcitation de cette molécule en une molécule stable [Fioretti et al., 1999] (voir partie suivante).
- La seconde, réalisée à partir d'un condensat de Bose-Einstein, utilise un champ magnétique pour changer les propriétés collisionnelles des atomes à travers une résonance de Feshbach, et ainsi réaliser un couplage du continuum avec un des derniers niveaux vibrationnels de l'état fondamental [Donley et al., 2002].
- La dernière méthode tire profit des collisions à trois corps dans un gaz dégénéré de Fermi, où lors d'une collision entre trois atomes, deux atomes s'associent en une molécule et le troisième atome récupère l'énergie supplémentaire sous forme d'énergie

cinétique. Cette méthode a permis de former le premier condensat moléculaire, avec des molécules  $Li_2$  [Jochim et al., 2003].

## 1.2 Formation de molécules froides via photoassociation

Il y a plus de dix ans, les premières molécules froides et stables ont été observées au laboratoire à partir de la photoassociation d'atomes froids de césium [Fioretti et al., 1998]. Depuis, nous utilisons cette technique pour former des échantillons de molécules froides ( $Cs_2$ ). Je vais dans cette partie décrire le principe de la photoassociation d'atomes froids en molécules froides, électroniquement excitées, et leur stabilisation en molécules stables dans l'état fondamental après émission spontanée.

### 1.2.1 Photoassociation

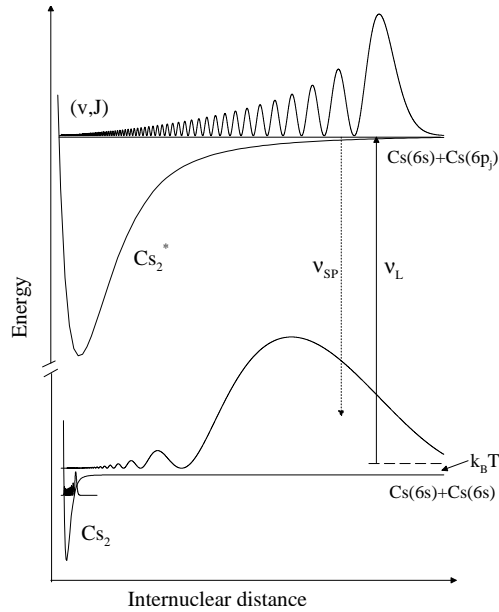
Le principe de la photoassociation a été proposé en 1987 [Thorsheim et al., 1987] et démontré expérimentalement 6 ans plus tard avec des atomes froids de sodium [Lett et al., 1993] et de Rubidium [Miller et al., 1993], suivis par le lithium [McAlexander et al., 1995] et le potassium [Wang et al., 1996]. La photoassociation a été ensuite réalisée pour le césium, avec en plus la détection et la formation de molécules stables [Fioretti et al., 1998]. Par la suite, de nombreuses autres espèces ont été photoassociées et également des molécules hétéronucléaires (par exemple voir la revue [Jones et al., 2006]).

La photoassociation peut être décrite comme une collision assistée par la lumière : deux atomes en collision absorbent un photon résonnant avec un niveau moléculaire électroniquement excité. Ces deux atomes sont alors associés pour former une molécule électroniquement excitée. Cette molécule va se désexciter rapidement, typiquement en une dizaine de nanosecondes, généralement en donnant deux atomes "chauds". (voir figure 1.3 et l'article [Pillet et al., 1997])<sup>1</sup> :



La photoassociation d'atomes froids permet de sonder des états moléculaires à très grandes distances, qui ne sont pas accessibles avec les techniques de spectroscopie classique. En effet, pour des molécules homonucléaires, les potentiels électroniquement excités ont principalement un caractère à grande distance ( $\propto R^{-3}$ ). De plus, en partant d'atomes froids, les études spectroscopiques réalisées donnent accès à une grande résolution spectrale, car la distribution thermique des molécules, conservant celle des atomes froids initiaux, est très étroite (à  $100 \mu\text{K}$ ,  $k_B T \sim h \times 2 \text{ MHz}$ ). La spectroscopie de photoassociation donne de nombreuses informations sur les potentiels à grandes distances, simplement en regardant la perte des atomes dans le piège ("trap loss") (voir figure 1.4 courbe rouge). Ces spectroscopies précises des niveaux excités permettent de reconstruire les courbes de potentiels d'états excités. A partir de ces potentiels à grande portée, il est possible, par exemple, de retrouver très précisément les durées de vie radiative atomiques (voir partie 3.1 et les articles [McAlexander et al., 1996, Amiot and Dulieu, 2002, Bouloufa et al., 2007]) ou la longueur

1. Nous prendrons comme exemple l'atome de césium avec lequel nous avons travaillé, mais le principe reste valable pour toutes les espèces



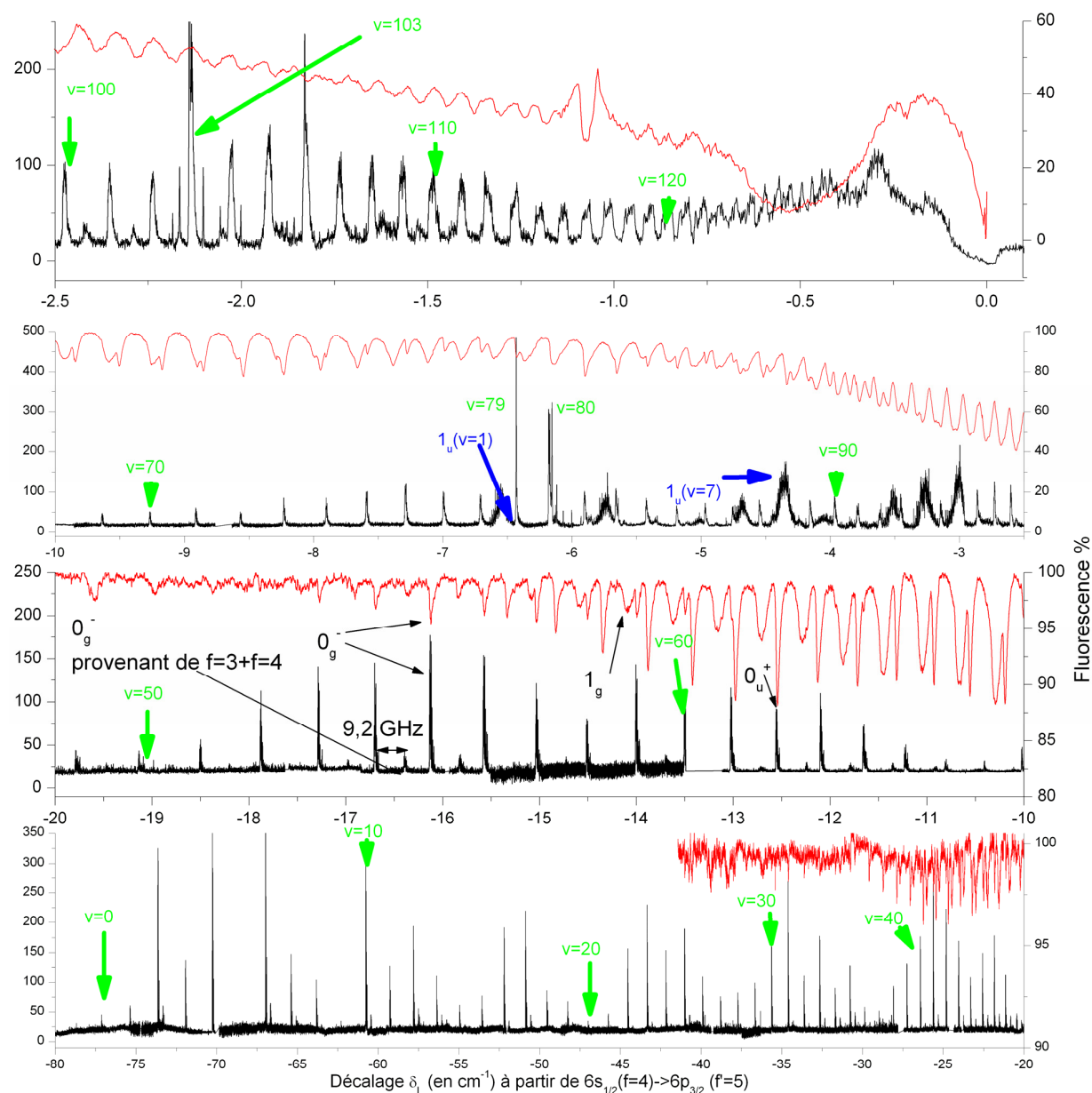
**FIGURE 1.3** – Représentation schématique de la photoassociation d'une paire d'atomes froids, avec des potentiels et fonctions d'onde radiales typiques. Les deux atomes sont en collision, initialement avec l'énergie thermique  $k_B T$ , absorbent un photon  $\nu_L$  résonnant avec un niveau excité  $(v, J)$ . Cette photoassociation a lieu à grande distance, où les probabilités de présence sont maximales. Les molécules formées se désexcitent rapidement ( $\nu_{sp}$ ), et généralement en deux atomes (chauds).

de diffusion [Drag et al., 2000]. En 1998, avec la détection de molécules stables formées via photoassociation, cette méthode est devenue une technique pour former directement des molécules froides dans des niveaux de l'état fondamental [Fioretti et al., 1998].

### 1.2.2 Stabilisation des molécules

Généralement, lorsque la photoassociation a lieu à grande distance, la désexcitation se fait également à grande distance, donc généralement en deux atomes. En effet, pour des molécules homonucléaires, les potentiels sont de grande élévation ( $R^{-3}$ ) alors que les états fondamentaux sont à plus courte portée ( $R^{-6}$ ) (fig 1.5.a). Mais on peut montrer qu'il existe des configurations où la désexcitation peut se faire également à courte distance, directement dans des niveaux liés des états fondamentaux. Sur un potentiel simplement en  $R^{-3}$ , la probabilité de présence sera principalement à grande distance, donnant un recouvrement avec les états fondamentaux (facteurs de Franck-Condon) négligeable i.e. la désexcitation se fera à grande distance. Il faut donc que le potentiel excité lors de la photoassociation soit particulier, pour permettre une photoassociation qui a lieu à grande distance, une désexcitation à plus courte distance. Par exemple (fig 1.5) :

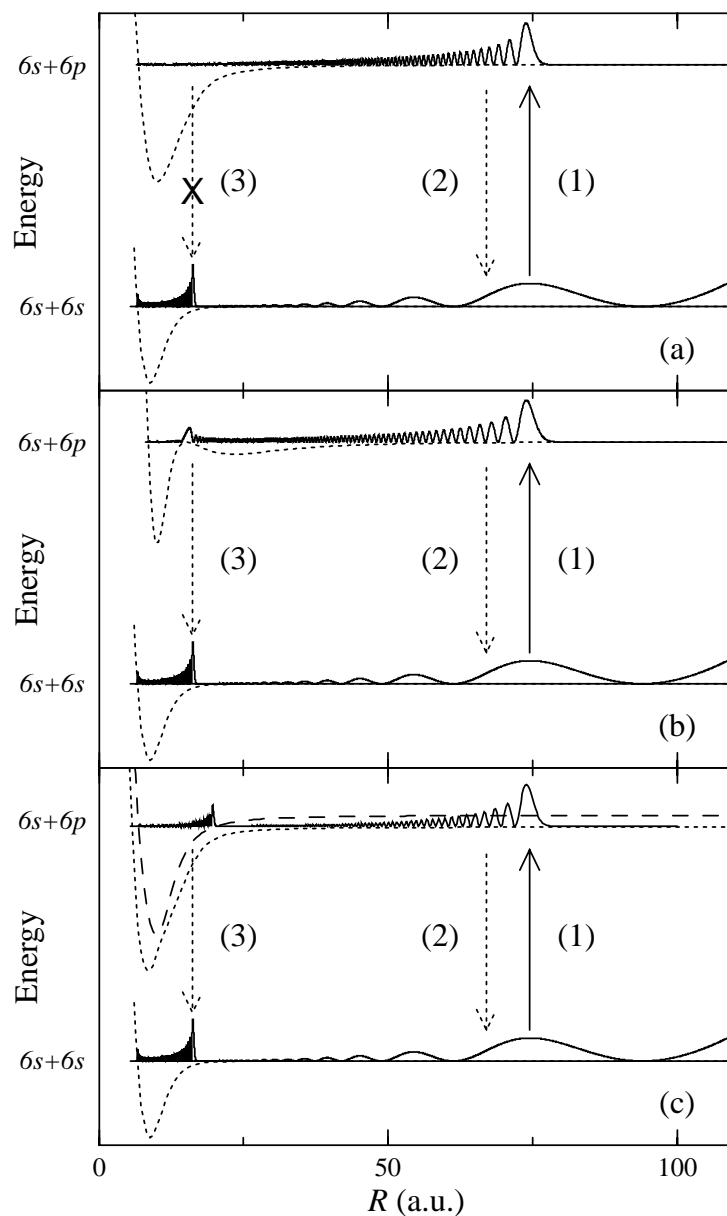
- Si le potentiel présente un double puits, comme c'est le cas pour les deux potentiels  $0_g^-$  et  $1_g$  à la limite ( $6s + 6p_{3/2}$ ) du  $\text{Cs}_2$  (voir la fig. 1.5 et pour l'état  $0_g^-$  la partie 3.1).
- Le potentiel est couplé avec un autre potentiel, par couplage interne, comme par exemple le couplage spin-orbite observé entre les deux états  $0_u^+$  (voir l'article



**FIGURE 1.4** – Spectroscopie de photoassociation sous la limite asymptotique  $6s + 6p_{3/2}$ . Cette spectroscopie a été réalisée pendant les thèses de [Comparat, 1999, Drag, 2000], avec deux détections différentes :

- En rouge, échelle de droite, en détectant les pertes des atomes dans le piège, à partir de la fluorescence des atomes induite par les lasers de refroidissement. Cette détection permet de sonder tous les niveaux excités
- En noir, échelle de gauche, en détectant les molécules formées dans les états fondamentaux (triplet et singulet) après désexcitation spontanée. La détection est réalisée en ionisant les molécules, à deux photons, avec un laser pulsé.

[Dion et al., 2001]), ou comme dans la partie 4.1.2, avec le couplage entre les quatre potentiels  $1_g$ .



**FIGURE 1.5** – Fig.1 de [Dion et al., 2001], Schéma de photoassociation suivie d'une émission spontanée :

(a) le potentiel excité n'est pas particulier, la désexcitation se fait principalement en deux atomes.  
 (b) Le potentiel excité présente un double puits, les molécules peuvent se désexciter à courte distance et former des molécules stables.

(c) Le potentiel est couplé avec un autre potentiel, ce qui perturbe la fonction d'onde et permet une stabilisation à courte distance.

Pour finir cette partie, je mentionne juste que pour le cas des molécules hétéronucléaires, le problème est un peu différent. En effet, les potentiels excités sont, comme les



fondamentaux, à plus courte distance ( $R^{-6}$ ). La photoassociation est donc moins efficace. A l'inverse, la désexcitation est favorisée vers les niveaux de l'état fondamental. Par exemple, récemment dans l'article [Deiglmayr et al., 2008], le groupe de Freiburg a réalisé une photoassociation de LiCs à très courte distance ( $\sim 5 \text{ \AA}$ ) qui peut être suivie d'une désexcitation directe en molécule stable (et en plus dans l'état fondamental, voir la partie 6.1.4).

### 1.3 Quelques points de physique moléculaire

Dans cette partie, je présente, sans détailler, les principaux points de physique moléculaire, utiles pour la suite du manuscrit. Pour plus de détails on pourra se référer aux thèses précédentes [Comparat, 1999, Vatasescu, 1999, Drag, 2000, Laburte Tolra, 2001]...ou dans les livres comme [Herzberg, 1950, Demtröder, 2003].

Les notations spectroscopiques usuellement utilisées sont récapitulées dans le tableau suivant. Les valeurs propres sont données à titre indicatif, elles ne sont propres que dans certains cas (voir ci-dessous)<sup>2</sup> :

Moment angulaire	Opérateur vectoriel $\vec{A}$	Valeur propre de $\vec{A}^2$ ( $/\hbar^2$ )	Projection sur l'axe internucléaire ( $/\hbar$ )	notation spectroscopique
Spin nucléaire	$\vec{I} = \vec{I}_A + \vec{I}_B$	$I(I + 1)$	$m_I$	
Orbitale électronique de l'électron $i$	$\vec{l}_i$	$l_i(l_i + 1)$	$m_{l_i} = \lambda_i$	$\sigma, \pi, \delta, \dots$ pour $ \lambda_i  = 0, 1, 2, \dots$
Spin d'un électron $i$	$\vec{s}_i$	$1/2$	$\sigma_i$	
Total élec. de l'e <sup>-</sup> $i$	$\vec{j}_i = \vec{l}_i + \vec{s}_i$	$j_i(j_i + 1)$	$\omega_i = \lambda_i + \sigma_i$	
Total élec. orbital	$\vec{L} = \sum_i \vec{l}_i$	$L(L + 1)$	$m_L = \Lambda$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2, \dots$
Total spin élect.	$\vec{S} = \sum_i \vec{s}_i$	$S(S + 1)$	$m_S = \Sigma$	
Rot. de la molécule	$\vec{O}$ ou $\vec{R}$		0	
Total	$\vec{F} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{I} + \vec{O}$	$F(F + 1)$		
Total sans spin nucléaire	$\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{O}$	$J(J + 1)$	$m_J = \Omega = \Lambda + \Sigma$	0, 1, 2, ... pour $ \Omega  = 0, 1, 2, \dots$
Total sans spin	$\vec{N} = \vec{L} + \vec{O}$	$N(N + 1)$	$m_N = m_L$	$\Sigma, \Pi, \Delta, \dots$ pour $ \Lambda  = 0, 1, 2, \dots$

#### 1.3.1 Symétries moléculaires

Pour simplifier la résolution de l'équation de Schrödinger du système moléculaire, il faut considérer les symétries de ce système. Les notations spectroscopiques, utilisées pour référencer les différents états moléculaires, découlent directement de ces symétries.

Selon les termes dominants dans l'hamiltonien du système, on ne considère pas les mêmes symétries, et donc les notations employées sont différentes. En comparant les énergies des différentes composantes de l'hamiltonien, nous trouvons quels nombres quantiques

2. Parfois une autre définition peut être choisit :  $\Lambda = |m_L|$

sont les plus pertinents et quels sont les termes qui peuvent être traités comme des perturbations. Nous considérons les trois principales composantes à l'énergie d'une molécule : l'écart sur la composante électronique ( $\Delta E^{el}$ ) (entre différentes courbes de potentiel électronique), celle due au couplage spin-orbite ( $\Delta E^{SO}$ ) (perturbation des potentiels électroniques par l'interaction spin-orbite) et celle due à la rotation  $\Delta E^{rot}$ . La composante vibrationnelle ( $\Delta E^{vib}$ ) a également une contribution importante, mais elle n'intervient pas pour définir les symétries moléculaires. Selon les rapports entre ces énergies, la description de la molécule est différente. Je présente ici, pour des molécules diatomiques, les cas de Hund (a) et (c) qui nous intéressent pour nos expériences :

### 1.3.1.a Cas (a) de Hund : $\Delta E^{el} \gg \Delta E^{SO} \gg \Delta E^{rot}$

Pour les distances internucléaires courtes, l'interaction spin-orbite est négligeable devant les autres énergies. Le spin total des électrons,  $S$ , est donc un bon nombre quantique. L'hamiltonien dans l'approximation de Born-Oppenheimer i.e. en considérant les noyaux figés (ne comportant pas l'énergie cinétique des noyaux) peut s'écrire sous la forme (avec entre crochet la perturbation principale) :

$$H^{0,(a)} = \overbrace{\sum_i \frac{p_i^2}{2m_e} + V^{NN}(R) + V^{eN}(R, \vec{r}_i) + V^{ee}(\vec{r}_i)}^{H^{el}} + [H^{SO}] \quad (1.2)$$

avec  $H^{el}$  la composante électronique, comportant la partie cinétique ( $\frac{p_i^2}{2m_e}$ ) et les termes  $V^{NN,eN,ee}$  les potentiels entre les deux noyaux (NN), électron-noyaux (eN) et électron-électron (ee). Pour représenter les états moléculaires dans ce cas, on utilise la notation suivante :

$$\boxed{2S+1 \Lambda_{g|u}^{+|-}}$$

avec :

$\Lambda$  : La projection du moment cinétique orbital des électrons sur l'axe internucléaire. Elle est notée :  $\Sigma, \Pi, \Delta, \Phi, \dots$  pour les valeurs de  $|\Lambda| = 0, 1, 2, 3, \dots$

$S$  : Spin total des électrons.

$g|u$  : Symétrie d'inversion des noyaux par rapport au centre de masse.  $g$  (gerade) états pairs,  $u$  (ungerade) états impairs. Cette symétrie n'est valable que pour les molécules homonucléaires

$+|-$  : Symétrie de réflexion des coordonnées des orbitales des électrons par rapport à un plan contenant l'axe internucléaire. Cette symétrie n'est utile que pour les état  $\Sigma$  i.e.  $\Lambda = 0$

### 1.3.1.b Cas (c) de Hund : $\Delta E^{SO} \geq \Delta E^{el} \gg \Delta E^{rot}$

Pour les molécules à grande distance ou des molécules lourdes (comme  $Cs_2$ ) le couplage spin-orbite ne peut plus être traité comme une perturbation. Son énergie est du même ordre de grandeur que l'énergie de la partie électronique, il faut donc considérer ces deux

termes ensemble. L'hamiltonien d'interaction s'écrit comme l'équation 1.2 mais terme de spin-orbite n'est plus traité en perturbation :

$$H^{0,(c)} = H^{SO} + H^{el} \quad (1.3)$$

Le bon nombre quantique est donc ici  $\Omega = \Lambda + \Sigma$ , projection ( $/\hbar$ ) de  $\vec{J} = \vec{L} + \vec{S} + \vec{O}$  sur l'axe moléculaire, et les états sont notés :

$$\boxed{|\Omega|_{g|u}^{+|-}}$$

Avec comme pour le cas (a), la symétrie d'inversion ( $g|u$ ) pour les molécules homonucléaires et la symétrie de réflexion (qui ici affecte aussi le spin des électrons et qui intervient uniquement dans le cas où  $\Omega = 0$ ).  $|\Omega|$  sera simplement noté par le nombre correspondant (état 0 pour  $|\Omega| = 0$ , état 1 pour  $|\Omega| = 1 \dots$ ).

### 1.3.2 Règles de sélection pour les transitions dipolaires électriques

Pour réaliser des transitions entre différents niveaux moléculaires, que ce soit par absorption ou émission de photon, il faut respecter la conservation de la symétrie du système (molécule+photon). On peut donc établir des règles de sélection, applicables pour les deux cas (a) et (c) de Hund que nous considérons ici.

Pour présenter ces règles de sélection, j'utilise la convention de notation spectroscopique standard, en absorption et émission :

- Les termes en  $Y''$  correspondent à l'état du "bas", et  $Y'$  à celui du "haut" (le plus excité)<sup>3</sup>.
- Que se soit en absorption ou en émission, les écarts sont toujours définis en :  $\Delta Y = Y' - Y''$
- Les transitions s'écrivent dans le sens de l'émission<sup>4</sup>, par exemple :  $B^1\Pi_u - X^1\Sigma_g$ , on peut rajouter une flèche pour préciser le sens,  $B \rightarrow X$  pour décrire une émission et  $B \leftarrow X$  une absorption.

Considérons ici deux états

"bas"  $|b\rangle = |\alpha'', m''_J; M''_J, J''; v''\rangle$  et "haut"  $|h\rangle = |\alpha', m'_J; M'_J, J'; v'\rangle$

où  $M_J$  désigne la projection de  $J$  sur un axe fixe du laboratoire (par exemple l'axe de propagation du laser) Ils peuvent être couplés par un rayonnement dipolaire à un photon si et seulement si les points suivants sont respectés :

- $\Delta M_J = M'_J - M''_J = p = 0, \pm 1$  où la valeur de  $p$  dépend de la polarisation du photon (avec  $0, \pm 1$ , pour des polarisation, respectivement,  $\pi, \sigma_{\pm}$ ).
- $\Delta \Omega = \Delta m_J = m'_J - m''_J = 0, \pm 1$
- $\Delta J = 0, \pm 1$ , ce qui donne 3 branches. Notons toutefois que les transitions  $J = 0 \leftrightarrow J = 0$  sont interdites. On appelle raies P,Q,R les 3 branches suivantes :

3. Cette convention est inversée dans la thèse [Comparat, 1999].

4. Cette convention de notation, définie en émission, vient directement des premières expériences de spectroscopie qui étaient réalisées en mesurant la fluorescence d'un gaz excité, et donc en mesurant l'émission spontanée.

P pour  $\Delta J = J' - J'' = -1$

Q pour  $\Delta J = J' - J'' = 0$

R pour  $\Delta J = J' - J'' = +1$

- $\Delta S = \Delta \Sigma = 0$  conservation du spin (cette règle n'est évidemment valable qu'en cas (a) de Hund)
- $\Sigma^+ \not\leftrightarrow \Sigma^-$
- $g \leftrightarrow u$

Ces différentes règles de sélection peuvent être retrouvées avec les calculs de moment de transition.

### 1.3.3 Moment de transition

Nous venons de voir que les transitions entre deux états devaient respecter certaines règles de sélections, nous allons maintenant déterminer le moment de ces transitions, dans le cadre de l'approximation dipolaire électrique. Cette probabilité de transition  $\sigma_{i \rightarrow f}$  entre deux états moléculaires  $|\Psi_i\rangle \rightarrow |\Psi_f\rangle$  est proportionnelle à<sup>5</sup> :

$$\sigma_{i \rightarrow f} \propto \left| \langle \Psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Psi_i \rangle \right|^2 \quad (1.4)$$

Avec  $\vec{\epsilon}$  le vecteur de polarisation du champ électromagnétique et  $\vec{D}$  le moment dipolaire électrique (pour  $e < 0$ ) :

$$\vec{D} = \sum_i e \vec{r}_i + \sum_{\text{Noyaux}} -e r_N \vec{r}_N$$

Pour des molécules homonucléaires, la partie du moment dipolaire provenant des noyaux est nulle. Je ne vais traiter par la suite que ce cas, i.e. que pour des transitions entre niveaux électroniques différents. Pour traiter les fonctions d'ondes moléculaires il faut généralement faire des approximations. Nous suivons ici l'idée de base de l'approximation de Born-Oppenheimer, qui consiste à découpler le mouvement rapide des électrons et le mouvement beaucoup plus lent des noyaux. Ainsi, dans l'approximation dite adiabatique, on peut factoriser les fonctions d'ondes moléculaires en trois parties, traitant séparément la rotation, la vibration et la partie électronique :

$$\Psi(\vec{r}_i, \vec{R}) \sim \Psi^{rot}(\theta) \Psi^v(R) \Psi^{el}(\vec{r}_i, R) \quad (1.5)$$

Avec  $\theta$  et  $\varphi$  les parties angulaire du vecteur internucléaire  $\vec{R}$  dans le référentiel du laboratoire, et  $\vec{r}_i$  la position de chaque électron.

Le moment dipolaire de transition peut donc également être séparé en trois parties :

$$\langle \Psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Psi_i \rangle \sim \int_{\theta, \varphi} \Psi_f^{rot*}(\theta) \Psi_i^{rot}(\theta) \sin(\theta) d\theta d\varphi \int_0^\infty \Psi_f^{v_f*}(R) \Psi_i^{v_i}(R) \int_{\vec{r}_i} \Psi_f^{el*}(\vec{r}_i, R) \vec{D}(\vec{r}_i) \Psi_i^{el}(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i dR \quad (1.6)$$

En prenant ici, pour simplifier, un photon de polarisation  $\pi$ . Il faut donc déterminer trois facteurs donnant la probabilité de transition entre deux niveaux, présentés dans la suite.

<sup>5</sup>. Je prends ici comme notation  $i$  et  $f$  comme initial et final, pour traiter indépendamment l'émission et l'absorption.

### 1.3.3.a Moment dipolaire électrique

Le dernier terme du moment de transition est une intégration sur la partie électronique :

$$\langle \vec{D} \rangle (R) = \int_{\vec{r}_i} \Psi_f^{el*}(\vec{r}_i, R) \vec{D}(\vec{r}_i) \Psi_i^{el}(\vec{r}_i, R) d\vec{r}_i \quad (1.7)$$

Pour traiter la partie radiale (dépendant de  $R$ ) de l'équation 1.6, il faut considérer la partie électronique et la partie de vibration ensemble. Cela est possible, mais pour simplifier nous séparons la partie électronique de la partie de vibration. En utilisant l'approximation dite centroïde on peut réécrire l'équation 1.6 en considérant le moment dipolaire électrique constant, sous la forme :

$$\langle \Psi_f | \vec{\epsilon} \cdot \vec{D} | \Psi_i \rangle \sim \text{partie angulaire} \times \int_0^\infty \Psi_f^{v_f*}(R) \Psi_i^{v_i}(R) dR \times \langle \vec{D} \rangle (\bar{R}) \quad (1.8)$$

où

$$\bar{R} = \frac{\int \Psi_f^* R \Psi_i}{\int \Psi_f^* \Psi_i}$$

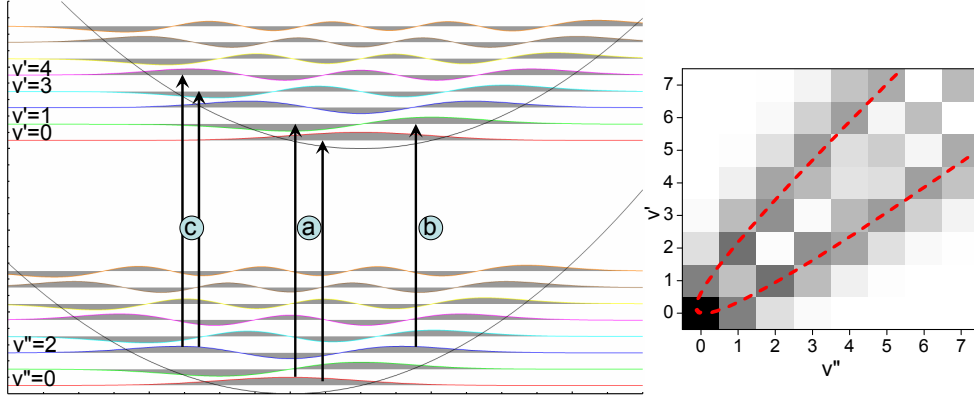
### 1.3.3.b Facteurs de Franck-Condon

Le module au carré du terme radial, de vibration, est appelé facteur de Franck-Condon (FC). Ces facteurs définissent les probabilités de transition entre différents niveaux vibrationnels (cf. eq. 1.4 et eq. 1.8). Ils correspondent au recouvrement des deux fonctions d'onde des deux niveaux considérés d'une transition :

$$FC(v_i, v_f) = \left| \int_0^\infty \psi_f^{v_f*}(R) \psi_i^{v_i}(R) dR \right|^2 \quad (1.9)$$

La figure 1.6 donne une idée de l'évolution de ces facteurs pour différentes transitions, dans un cas très simple de deux potentiels harmoniques, de même fréquence, simplement décalés.

Quels que soient les deux potentiels considérés, on observe toujours une parabole quand on trace ces facteurs comme sur la figure 1.6, voir aussi la figure 6.14 p. 119 et [Herzberg, 1950] p.197. Les deux branches de la parabole proviennent des deux points de rebroussement des fonctions d'onde, interne et externe. Nous verrons dans la partie des critères du refroidissement vibrationnel (partie 6.2.3) l'importance de cette parabole dans notre cas.



**FIGURE 1.6** – Schéma de deux potentiels harmoniques, avec les fonctions d'onde des 8 premiers niveaux. Les flèches sont des exemples de transitions favorables, où le recouvrement des fonctions d'onde est assez grand. (a)  $v'' = 0 \rightarrow v' = 0$  et 1, (b)  $v'' = 2 \rightarrow v' = 1$  et 4 et (c)  $v'' = 2 \rightarrow v' = 3$  et 4. La transition b a lieu principalement sur le point de rebroussement externe et la transition c sur celui interne.

**Droite** : le résultat (niveaux de gris) des facteurs de Franck-Condon de toutes les transitions  $v' - v''$  (de  $v = 0$  à 7).

### 1.3.3.c Facteurs de Hönl-London

En considérant que les niveaux  $M''_j$  sont équirépartis (non-polarisation de l'échantillon) et sans prendre en compte la polarisation du photon, la partie angulaire du moment de transition permet de définir les facteurs dit de Hönl-London, qui sont proportionnels à la probabilité de transition. En moyennant sur les différentes polarisations, ils peuvent être exprimés en fonction d'un coefficient (3j) (complément J de la thèse [Comparat, 1999]) :

$$s_{\Lambda', J' \Lambda'', J''} = \langle \Lambda', J' | \Lambda'', J'' \rangle = (2J' + 1)(2J'' + 1) \begin{pmatrix} J' & 1 & J'' \\ -\Lambda' & \Delta\Lambda & \Lambda'' \end{pmatrix}^2 \quad (1.10)$$

$$\text{Avec } \Delta\Lambda = \Lambda' - \Lambda''$$

Il suffit de calculer le coefficient (3j) pour les cas que l'on désire étudier.

De plus il faut normaliser, sur la somme des trois raies P,Q,R, par le facteur :

$$\sum_{J''} s_{\Lambda', J' \Lambda'', J''} = (2 - \delta_{0\Lambda'} \delta_{0\Lambda''})(2J' + 1), \text{ (où } \delta_{0\Lambda} = 0 \text{ si } \Lambda \neq 0 \text{ et 1 sinon).}$$

Dans le chapitre 6, où nous utiliserons ces facteurs, nous réalisons des transitions entre les états  $X^1\Sigma_g^+$  et  $B^1\Pi_u$  (ou  $C^1\Pi_u$ ), on a donc  $\Lambda'' = 0$  et  $\Lambda' = 1$ , avec comme facteurs de Hönl-London pour les différentes raies :

$$P : J'' - 1 = J' \quad (\Delta J = -1)$$

$$Q : 2J'' + 1 = 2J' + 1 \quad (\Delta J = 0)$$

$$R : J'' + 2 = J' + 1 \quad (\Delta J = +1)$$

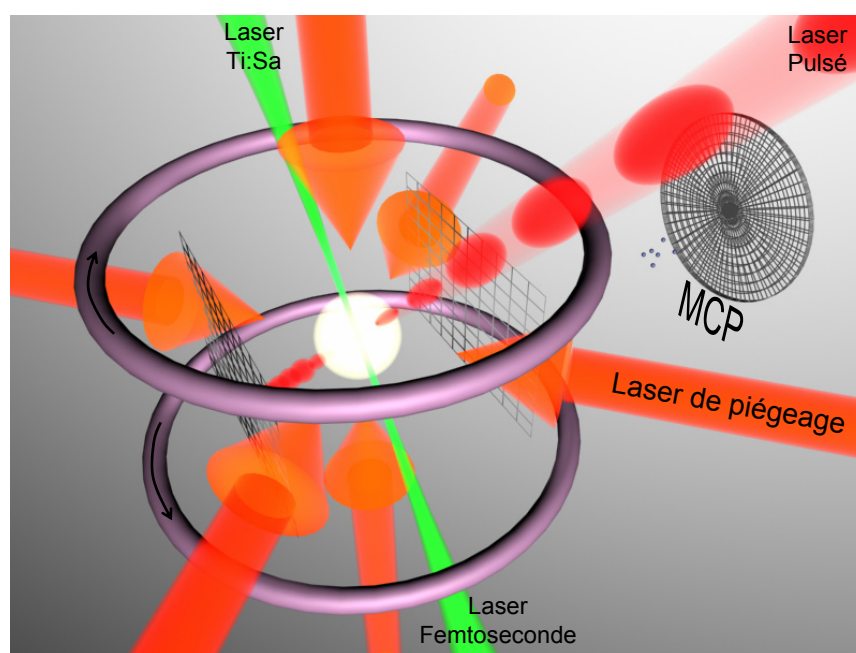
Il faut ensuite normaliser par le facteur  $2(2J'' + 1)$  ou  $2(2J' + 1)$ .



## Chapitre 2

# Montage expérimental et détection de molécules froides

Cette thèse était principalement expérimentale, dans ce chapitre, je présente donc les principaux aspects expérimentaux que j'ai utilisés et développés. Je ne détaillerai pas tous les points déjà présentés dans les thèses précédentes, mais je me focaliserai sur les améliorations ou nouveautés que nous avons apportées durant ces trois années passées au laboratoire. Après un rapide rappel des caractéristiques de notre piège, je présente le système d'acquisition, puis les différents lasers que nous avons utilisés en développant plus spécifiquement le laser femtoseconde et son façonnage. Ce chapitre se termine par la description des différents schémas d'ionisation des molécules que nous avons utilisés pour les détecter.



**FIGURE 2.1** – Représentation du montage expérimental, avec les principaux lasers, et la détection ionique, grilles + détecteur d'ion (MCP pour micro channel plate)



## 2.1 Piège Magnéto Optique

Le point central de l'expérience repose sur un piège magnéto-optique d'atomes de césium. Je n'en rappelle pas le principe ici, de très nombreux articles et thèses le décrivent en détail (par exemple [Chu et al., 1997]). Nous utilisons le même montage depuis le début de l'expérience (depuis la mise en œuvre de ce montage en 1994, voir la thèse [Bleton, 1996]), qui a évolué avec un certain nombre de modifications et améliorations apportées pendant ces quinze dernières années.

Je ne présente ici que les principales caractéristiques du piège. Il est chargé de manière continue à partir d'une vapeur de césium provenant d'une cellule à température ambiante<sup>1</sup>. Les six faisceaux pièges, polarisés circulairement, sont collimatés sur un rayon d'environ 5 mm, avec une puissance utile d'environ 40 mW sur le piège. Ces faisceaux sont issus d'une diode laser (SDL), injectée par une diode maître (DBR), asservie sur la transition D2 du césium par absorption saturée. Le laser repompeur est aussi une diode DBR, asservie par absorption saturée<sup>2</sup> (fig 2.2). Ces lasers seront décrits plus en détail plus bas.

Le gradient de champ magnétique est assuré par deux bobines en configuration anti-Helmholtz. Il est de 15 Gauss/cm verticalement, et deux fois moins sur les axes horizontaux. L'intensité des faisceaux de piège est adaptée pour rétablir une géométrie quasi-sphérique.

Notre piège a une distribution d'atomes gaussienne, de taille à  $1/\sqrt{e}$  d'environ 300  $\mu\text{m}$ , contenant environ  $5 \cdot 10^7$  atomes, avec une densité moyenne de  $4 \cdot 10^{10} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$  et une densité pic  $\sim 10^{11} \text{ at}\cdot\text{cm}^{-3}$ . La température est de l'ordre de la température Doppler soit environ 125  $\mu\text{K}$ .

## 2.2 Détection et acquisition

Un des points fort de notre expérience est la présence d'un détecteur d'ions. Il sera utilisé pour détecter des ions  $\text{Cs}_2^+$ , signature des molécules froides dans l'état fondamental singulet ou triplet. Les lasers utilisés pour photoioniser les molécules seront décrits dans le paragraphe suivant. L'ensemble du détecteur est composé de deux grilles accélératrices, de part et d'autre du piège, espacées de 1.565 cm, et de galettes de micro-canaux (MCP, pour microchannel plate) à 6.5 cm du piège (fig. 2.1). Avec ce système, en appliquant un champ (constant ou pulsé) sur une des grilles, nous pouvons extraire les ions (ou électrons) présents dans la zone du piège et les accélérer vers les galettes de micro-canaux, générant un courant macroscopique, que nous pouvons mesurer. La distance de 6.5 cm entre le piège et les galettes, permet de réaliser un petit temps de vol, suffisant pour séparer les ions

1. Le césium a le gros avantage de se vaporiser directement à température ambiante dans le vide, simplifiant la source d'atome par rapport aux autres alcalins.

2. La diode maître est asservie par absorption saturée sur le "cross-over"  $6s_{1/2}, F=4 \rightarrow 6p_{3/2}, F=4-5$ , et un modulateur acousto optique (AOM) monté en double passage (à 110 MHz) permet d'obtenir la bonne fréquence décalée de  $3\Gamma$  de la transition piège  $6s_{1/2}, F=4 \rightarrow 6p_{3/2}, F=5$ . De même pour le laser repompeur qui est asservi sur le cross-over  $6s_{1/2}, F=3 \rightarrow 6p_{3/2}, F=3-4$ , puis sa fréquence est décalée par un AOM (à 100 MHz).

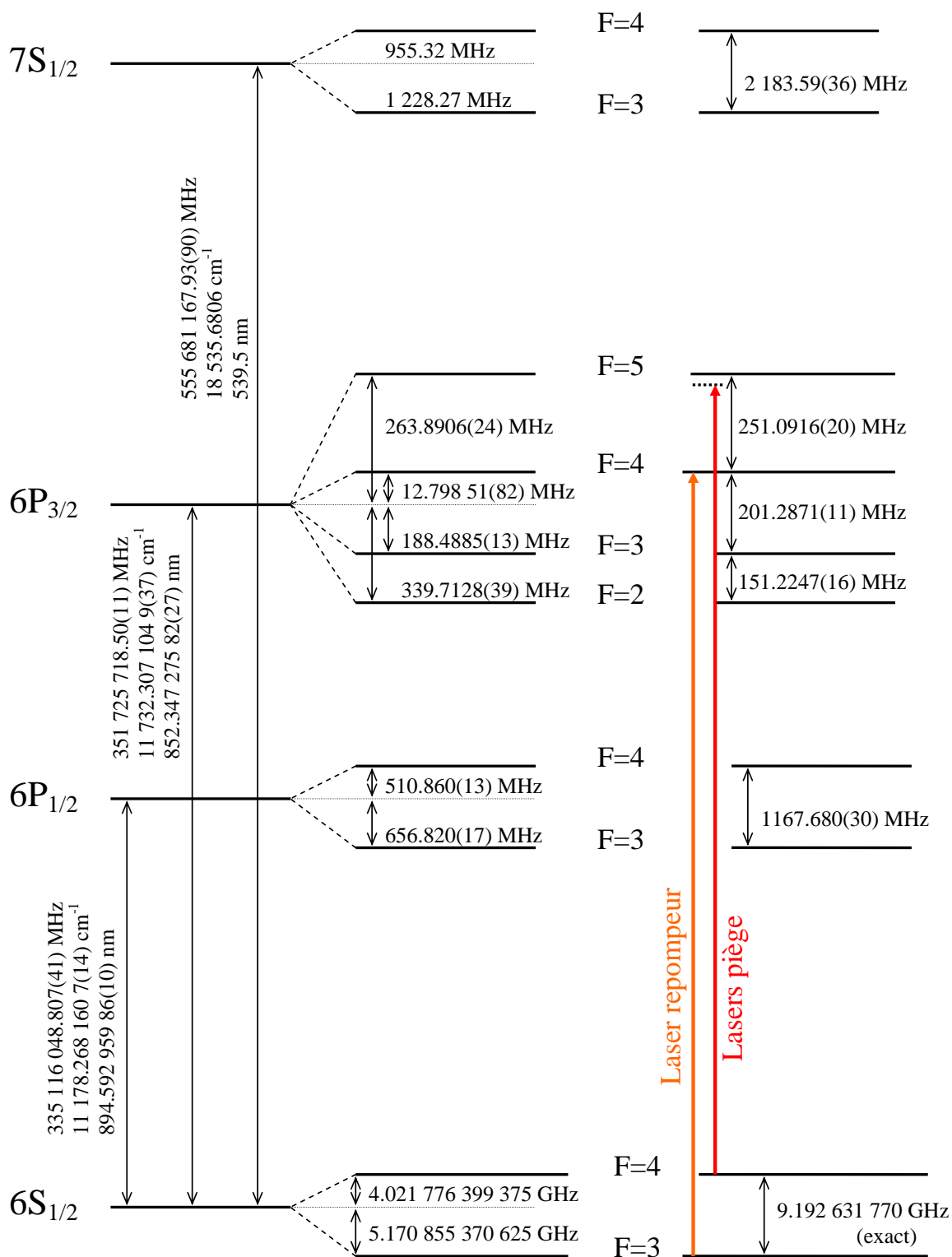
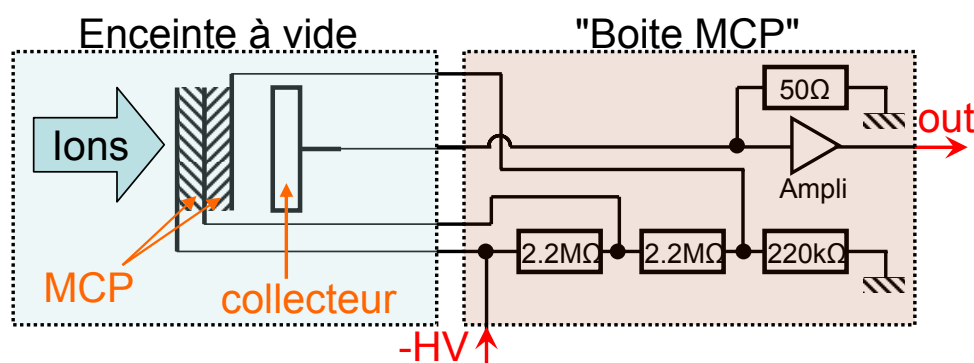


FIGURE 2.2 – Premiers niveaux d'énergie du césium. Les transitions de piégeage et de repompage sont également représentées. Les valeurs proviennent du site [Steck, 2008] et pour l'état 7s, que nous avons utilisé pour l'excitation Rydberg, la transition est donnée dans l'article [Weber and Sansonetti, 1987] et la structure hyperfine dans [Gilbert et al., 1983]

atomiques et moléculaires<sup>3</sup>. Pour la détection des molécules nous verrons plus loin (partie 2.4) comment nous les ionisons avec un laser pulsé.

Nous avons apporté plusieurs changements sur cette partie de détection :

- Pour le dispositif électronique de branchements des galettes, nous avons réalisé un montage permettant de minimiser tous les bruits parasites extérieurs afin d'augmenter le rapport signal/bruit et ainsi être capables de réaliser le comptage d'ions uniques. Pour cela, l'idée principale a été de réduire la longueur de tous les câbles reliant les galettes, en réalisant un connecteur s'adaptant directement sur l'enceinte à vide et sur la boîte comportant la partie électrique. Dans cette boîte, le montage est très simple (fig 2.3), il est constitué d'un pont diviseur de tension pour alimenter en haute tension les différents étages des galettes. Nous utilisons un montage avec deux galettes en parallèle, permettant d'augmenter le gain. Pour minimiser les bruits parasites, l'intérieur de la boîte est entièrement tapissé par des feuilles de cuivre, permettant de bloquer les bruits radio-fréquences, de plus un amplificateur est placé directement à la sortie du signal des galettes, dans la boîte, permettant de propager un signal de plus grande amplitude, moins sensible à l'environnement<sup>4</sup>.



**FIGURE 2.3** – Schéma de l'alimentation des galettes de micro-canaux. Le pont diviseur de tension permet d'alimenter la face avant à la haute tension d'entrée,  $-1700\text{ V}$  en régime de fonctionnement standard, la face entre les deux galettes est alors à  $-810\text{ V}$  et la face arrière à  $-81\text{ V}$ . Le Signal est directement amplifié par un amplificateur RF inséré dans la boîte.

- Le signal des galettes est visualisé (après l'amplificateur) sur un oscilloscope. Pour enregistrer les données, nous utilisons un oscilloscope numérique<sup>5</sup>, Lecroy Waverunner 104xi, avec 1GHz de bande passante et un échantillonnage de  $10^{10}$  points par seconde. Avec cet oscilloscope, nous réalisons toute l'acquisition en intégrant le signal de temps de vol, à différents temps, pour chaque répétition de l'expérience ("trig"). Par exemple en plaçant une porte sur le signal atomique et une autre sur le signal moléculaire et ainsi enregistrer

3. Le rapport des masses entre les ions atomiques et moléculaires est de 2 ce qui fait un temps de vol de  $\sqrt{2}$  fois plus long pour les molécules que pour les atomes.

4. Nous amplifions le signal uniquement pour minimiser les bruits pendant le transport du signal des galettes vers l'oscilloscope, mais le signal peut-être mesurable directement. Nous utilisons un amplificateur Miteq AU 1534, avec un gain d'au moins 30dB entre 0.001 et 500 MHz.

5. Auparavant, nous utilisons un système de quatre "box-car" (Standford SR-250) pour intégrer le signal en quatre portes indépendantes, puis le résultat était récupéré par une carte d'acquisition sur un ordinateur

l'évolution du nombre d'atomes et de molécules détectés. Les données sont rassemblées dans un tableau avec un petit programme que j'ai développé sous Labview, directement sur l'oscilloscope, puis envoyées sur un ordinateur. Ce programme permet en même temps d'enregistrer la longueur d'onde d'un laser, mesurée par le  $\lambda$ damètre, Ångstrom WS8, d'une résolution absolue de 15 MHz.

- Lorsque nous avons testé la détection à un photon des molécules (partie 2.4.3.a), les photons UV diffusés par l'enceinte donnaient un signal très important sur les galettes, nous avons donc dû, pour éviter un endommagement de celles-ci, baisser le gain des galettes au moment de l'arrivée de l'impulsion UV. Pour cela, nous utilisons un "pulseur Behlke" permettant de commuter très rapidement (en moins de 10 ns avec un bon choix d'impédance) une haute tension (jusqu'à 3kV). Nous avons simplement ajouté ce pulseur en entrée de la boîte d'alimentation des galettes, que nous avons déjà modifiée en conséquence<sup>6</sup> (fig 2.3). Avec ce système, le gain des galettes passe de 0 au maximum en moins de 15  $\mu$ s puis reste stable<sup>7</sup>. Ainsi au moment où les photons UV arrivent, le gain est nul (ou presque) et redevient maximum et stable au moment où le signal arrive ( $\sim 10 \mu$ s après).

- L'ancienne acquisition reposait sur un ordinateur fonctionnant sous le système d'exploitation RT-Linux (real time linux), contrôlant une carte permettant de piloter les différents appareils par l'intermédiaire de "TTL" et de récupérer le signal intégré par les box-car par des entrées analogiques. Cet ordinateur est tombé en panne, et le système étant trop vieux pour être installé sur un autre ordinateur, j'ai dû développer un autre système de contrôle de l'expérience, reposant sur une carte (DIO-64) pouvant générer 64 sorties digitales (TTL) avec une résolution temporelle de l'ordre de 100 ns, sans "jitter" apparent et un oscilloscope numérique (Lecroy). La carte est contrôlée par un programme Labview, permettant de réaliser les séquences temporelles de tous les appareils de l'expérience<sup>8</sup> (AOM, clic-clac, champ magnétique, laser pulsé, acquisition...).

## 2.3 Lasers

Pour toutes les expériences réalisées, nous utilisons de nombreux lasers, diodes, colorants, solides, gaz...pulsés ou continus, correspondant à différentes phases de l'expérience. Dans cette partie, je mentionne seulement les différents lasers utilisés, avec leurs caractéristiques principales et leur utilisation. Je décrirai plus le laser femtoseconde, qui est un nouveau laser pour notre expérience et qui est utilisé, entre autres, pour le refroidissement de la vibration des molécules.

---

6. La mise en place de ce système a été assez longue, et est compliquée par le fait que nous devons commuter des tensions négatives. Au départ nous avons réalisé un pulseur "maison" permettant de commuter seulement de -1200 à -1700 V, ce qui n'était pas suffisant.

7. Ce temps de 15  $\mu$ s, beaucoup plus long que les 10 ns possible avec le pulseur Behlke, provient principalement du fait que les galettes forment un condensateur limitant la vitesse des impulsions possibles.

8. Lorsque nous désirons des temps plus précis que les 100 ns de la carte, nous utilisons des boîtes de générateur d'impulsions (Standford DG-535) pouvant délivrer des impulsions allant de plusieurs secondes à moins d'une nanoseconde.

**Diodes lasers** Pour le piège magnéto-optique, nous utilisons trois diodes laser, deux pour le refroidissement, montées en configuration maître/esclave et une pour le repompage (voir partie 2.1). Une quatrième diode laser a été utilisée pour la spectroscopie moléculaire de photoassociation. Toutes ces diodes ont une longueur d'onde proche de 852 nm, correspondant à la transition  $6s + 6p_{3/2}$  (D2) du césium. Leur largeur spectrale est inférieure au MHz, sauf pour la diode esclave qui a une largeur plus grande, lorsqu'elle fonctionne en régime libre ( $\sim 30$  MHz) :

- Diode maître : DBR SDL 5702 H1, puissance 50 mW
- Diode esclave : SDL 5422 H1, puissance 150 mW
- Diode repompeur : DBR SDL 5712 H1, puissance 100 mW

Nous avons également à disposition d'autres diodes lasers :

- Une diode DFB (Toptica) délivrant une puissance jusqu'à 100 mW, nous servant pour la photoassociation.
- Des diodes en cavité étendue de type Littrow<sup>9</sup> : deux de ces diodes fonctionnent à la longueur d'onde du césium (852 nm), dans des cavités réalisées au laboratoire et une autre diode, commerciale (Toptica DL 100), à 1470 nm.

**Laser saphir-titane (Ti:Sa)** Pour la photoassociation de molécules (mais également pour le dernier étage d'excitation Rydberg voir chapitre 7) nous avons utilisé un laser continu Ti :Sa, Ring 899 de chez Coherent, pompé par un laser à Argon à 10 W. Ce laser Ti :Sa a une puissance de sortie supérieur au Watt<sup>10</sup>, avec une largeur spectrale inférieure au méga-Hertz. Il peut être balayé par plage de 30 GHz, de 700 à 1100 nm (suivant le jeux de miroirs installé dans la cavité).

**Laser colorant pulsé** Pour l'ionisation des molécules, nous avons deux lasers qui peuvent pomper chacun deux lasers à colorant, le premier est un Quanta Ray DCR-3 et le deuxième un powerlite 8050 de chez Continuum. Ces deux pompes ont à peu près les mêmes caractéristiques : ce sont des lasers avec des cristaux de Nd :YAG, pompés par des lampes flash, avec un oscillateur et un étage d'amplification. Ils fournissent des impulsions d'environ 7 ns avec un taux de répétition de 10 Hz, avec une puissance de l'ordre de 1 J par impulsion (à 1064 nm). Le laser Continuum peut également fonctionner à 50 Hz.

Pour pomper un laser à colorant, ces lasers Nd :YAG pulsés sont doublés (ou triplés) avec un cristal doubleur (tripleur, ou mélangeur), permettant d'obtenir les mêmes impulsions à 532 nm (355 nm), avec une puissance d'environ 500 mJ (200 mJ).

Le Quanta Ray pompe un laser à colorant qui a été développé au laboratoire, et la partie que nous utilisons fonctionne avec un oscillateur monté en configuration réseau/miroir, et un étage d'amplification. Le Continuum pompe un laser commercial (prévu pour fonctionner avec cette pompe) ND6000, avec un oscillateur pouvant être en configuration ré-

---

9. Le principe de la cavité étendue, est de réaliser une cavité laser avec un réseau de diffraction et une diode laser, permettant à partir de diode puissante mais large spectralement, de l'affiner avec une largeur inférieure au mégahertz, en sélectionnant avec le réseau la longueur d'onde.

10. La puissance délivrée par le laser Ti :SA dépend de sa longueur d'onde. Pour une puissance de pompe de 10 W, nous obtenons entre 1.6 et 1.8 W pour les longueurs d'onde que nous utilisons, comprises entre 800 et 900 nm

seau/miroir ou réseau/réseau. Nous l'avons modifié pour fonctionner dans un régime large spectralement, avec un prisme et un miroir (voir la section 2.4.3.b et la figure 2.10). Ces lasers à colorant ont une puissance de quelques milli-joules, suivant le colorant employé. Nous avons utilisé différents colorants en fonction des expériences et des états moléculaires que nous voulions détecter, ce point sera précisé dans la partie détection.

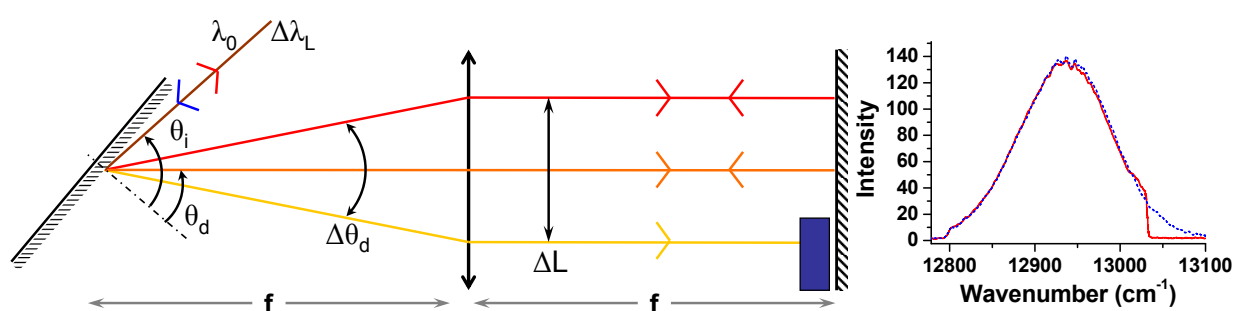
### 2.3.1 Laser femtoseconde

Nous avons ajouté, à cette liste déjà longue, un laser femtoseconde pour les expériences de pompage et refroidissement des molécules. C'est un laser Tsunami de chez Spectra Physics, pompé par un Millennia<sup>11</sup>, fournissant des impulsions d'environ 80 fs avec un taux de répétition de 80 MHz à une longueur d'onde variant, de 700 à 1000 nm (cristal de Ti :Sa), avec une puissance moyenne pouvant aller jusqu'à 2 W.

#### 2.3.1.a Façonnage d'impulsions

Pour réaliser le pompage optique des molécules dans un seul niveau vibrationnel (voir chapitre 6), nous rendons un état moléculaire "noir", par façonnage spectral des impulsions du laser femtoseconde i.e. le laser ne peut plus exciter cet état. Pour façonner le laser, nous avons mis en place un système très simple, avec un montage dit en ligne 4-f repliée. Pour l'étude et la conception de cette ligne, j'ai passé trois jours dans le laboratoire de Béatrice Chatel et Bertrand Girard (LCAR à Toulouse) au début de ma thèse.

Le principe d'un tel façonnage est simple (fig 2.4) : le faisceau laser est dispersé à travers un réseau et collimaté avec une lentille. Dans le plan de Fourier de cette lentille chaque composante spectrale du laser est adressable spatialement. Le faisceau est ensuite recombinaison après réflexion sur un miroir, en suivant le chemin optique inverse, mais légèrement décalé verticalement pour pouvoir récupérer aisément le faisceau en sortie.



**FIGURE 2.4** – Schéma de la ligne 4-f repliée : le faisceau laser est dispersé par le réseau, collimaté par la lentille cylindrique, dans le plan de Fourier (à  $2f$ ) le façonnage est réalisé, ici, simplement en bloquant des longueurs d'onde, puis avec un miroir, le faisceau est recombinaison.

À droite, exemple de spectre mesuré avant ( $\cdots$ ) et après ( $—$ ) le façonnage

Pour optimiser une ligne à dispersion nulle (dites ligne 4-f) il faut maximiser la résolution spectrale, c'est à dire étaler au maximum le spectre du laser, tout en gardant des

11. Laser tout solide, fonctionnant à 532 nm avec une puissance de 10 W

dimensions raisonnables. Nous déterminons les paramètres d'une ligne 4-f (voir p. 28 de la thèse [Monmayrant, 2005]), pour un laser de longueur d'onde centrale  $\lambda_0$  et de largeur  $\Delta\lambda_L$ , avec un angle d'incidence  $\theta_i$  et de réflexion  $\theta_d$  sur le réseau. La dispersion angulaire sera notée  $\Delta\theta_d$ , donnant un étalement  $\Delta L$ , les notations sont précisées sur la figure 2.4.

En considérant les propriétés de base des réseaux, avec  $d$  le pas du réseau (en mètre), nous trouvons :

$$\frac{\Delta\theta_d}{\Delta\lambda_L} = \frac{1}{d \cos(\theta_d)} \quad (2.1)$$

L'étalement spatial, est déterminé simplement par :

$$\Delta L = f \tan(\Delta\theta_d) = f \tan\left(\frac{\Delta\lambda_L}{d \cos(\theta_d)}\right) \quad (2.2)$$

Pour limiter la coupure sur les bords de la lentille et du miroir, il faut que ceux-ci soient trois fois plus grand que  $\Delta L$ , ainsi l'intensité sur les bords est de moins de 0.2%. Avec cette condition, on peut définir la largeur spectrale  $\Delta\lambda_M$  sur le plan de Fourier par :

$$\Delta\lambda_M = \arctan\left(\frac{3\Delta L}{f}\right) d \cos(\theta_d) \quad (2.3)$$

Il faut donc chercher les couples lentille-réseau permettant d'avoir  $\Delta\lambda_M \approx 3\Delta\lambda_L$ . Il y en a une infinité. Nous rajoutons donc une contrainte sur la résolution : les taches focales dans le plan de Fourier ne doivent pas être trop grandes pour éviter un chevauchement des différentes composantes spectrale. En supposant que l'impulsion a un profil gaussien, de largeur à mi-hauteur en intensité  $\Delta x$ , On peut montrer, à partir d'un calcul d'optique gaussienne et de grandissement par un réseau [Danailov and Christov, 1989], que les taches focales auront aussi un profil gaussien, de largeur à mi-hauteur  $\Delta X$ , donnée par :

$$\Delta X = \frac{2 \ln(2) \lambda_0 f \cos(\theta_i)}{\pi \Delta x \cos(\theta_d)} \quad (2.4)$$

Nous avons choisi de fixer les dimensions de la lentille et du miroir à 5 cm (principalement pour des raisons de prix), de plus pour les longueurs d'onde qui nous intéressent (700-1000 nm) le pas du réseau doit être compris entre 300 et 2000 traits/mm. Nous avons choisi un réseau de 1800 traits/mm (de chez Spectrogon) et une lentille cylindrique de focale 500 mm et de 5 cm de côté. Pour améliorer la résolution ( $\Delta X$ ) nous avons utilisé un télescope (cylindrique) permettant de mieux couvrir le réseau, en augmentant la taille du faisceau laser d'un facteur trois.

Pour la manipulation du spectre dans le plan de Fourier nous avons, pour le moment, utilisé un simple morceau de papier noir, permettant de bloquer certaines des longueurs d'onde. Pour améliorer nos expériences nous aurions intérêt à utiliser d'autres systèmes plus précis et permettant des façonnages plus complexes, comme par exemple des SLM (spatial light modulator) qui sont maintenant couramment utilisés pour le façonnage d'impulsions (voir par exemple la thèse [Monmayrant, 2005]).

### 2.3.1.b Sélection des impulsions (Pulse Pickers)

Pour analyser l'influence dans nos expériences du taux de répétition du laser femtoseconde (80 MHz), nous avons utilisé un système (pulse pickers) permettant de ne sélectionner qu'une partie des impulsions. Ce système est constitué de trois parties :

- Un modulateur acousto-optique (AOM) qui sert "d'interrupteur" pour le faisceau. Nous utilisons l'ordre -1 de cet AOM, ainsi, lorsqu'il est éteint aucune lumière ne passe vers l'expérience. De plus le faisceau laser est focalisé au niveau du cristal, afin de minimiser les temps de coupure (donné par la taille du faisceau, et le temps de propagation de l'onde acoustique dans le cristal).
- Un générateur de radio fréquence, délivrant jusqu'à 2W de RF avec une fréquence comprise entre 50 et 90 MHz, mais surtout qui peut se couper très rapidement (en moins de 5 ns).
- Un générateur de TTL contrôlant le générateur RF. Il a été réalisé au laboratoire par Alain Richard, et permet de sélectionner une impulsion sur 2, 3 ou 4. Il est synchronisé sur le taux de répétition du laser avec une photodiode rapide (Thorlabs DET 10A).

Ce système est satisfaisant pour les besoins de nos expériences, il est principalement limité par la coupure de la RF du générateur, et sur les impulsions qui devraient être normalement supprimées par le pulse Pickers, il reste environ 1/20 de l'intensité.

## 2.4 Processus d'ionisation et détection des molécules

Un des points les plus importants dans toutes nos expériences est la méthode utilisée pour la détection. L'utilisation d'une méthode sensible et originale, basée sur l'ionisation des molécules, a permis la première réalisation d'un échantillon de molécules froides formé via photoassociation. Cette méthode est couramment utilisée en spectroscopie moléculaire. Elle consiste à ioniser les molécules avec un laser, puis à détecter les ions ainsi formés avec un détecteur d'ions. L'ionisation se fait par l'intermédiaire d'un ou plusieurs états relais, le choix des états intermédiaires étant primordial pour l'efficacité et éventuellement la résolution de la détection. Ce type de détection est appelé Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization (REMPI et parfois appelé, dans le cas de deux photons, RE2PI). Nous avons, au cours de cette thèse, utilisé différents chemins d'ionisation, en fonction des états que nous désirions étudier.

Un des enjeux majeurs de cette thèse a été la recherche de nouveaux mécanismes de formation de molécules froides avec l'objectif de former des molécules dans l'état fondamental singulet et sans vibration. Pour cela il est indispensable de disposer de méthodes de détection des molécules dans l'état singulet qui soient efficaces. De plus comme les mécanismes que nous recherchons sont variés et pas encore connus, les molécules ainsi formées peuvent être distribuées dans de nombreux niveaux vibrationnels différents. Nous devons donc utiliser une détection non sélective en vibration, pour détecter un maximum de molécules pouvant se former par ces mécanismes. Ainsi, avec cette détection non sélective, nous pouvons trouver la signature de nouveaux mécanismes, formant des molécules directement dans l'état fondamental.



Avant de trouver cette nouvelle détection non sélective, nous avons étudié la détection déjà utilisée qui permet d'ioniser des molécules dans l'état triplet et des molécules dans le haut de l'état singulet ( $\sim -200 - 0 \text{ cm}^{-1}$ ). Nous avons pu ainsi nous familiariser avec les principes de cette technique de détection, et ainsi l'étendre à la celle de la détection des molécules dans l'état singulet.

### 2.4.1 Efficacité de la détection

Dans le processus de détection une partie seulement des molécules est ionisée et donc détectée. Pour remonter au nombre de molécules formées, à partir du nombre d'ions détectés, il faut déterminer l'efficacité du processus d'ionisation. Pour cela il faut prendre en compte d'une part l'efficacité d'excitation vers l'état (ou les états) intermédiaire d'ionisation, et d'autre part l'efficacité de l'ionisation à partir de cet état (cas RE2PI) et pour finir l'efficacité du détecteur d'ions (cf. 2.2 p.36). Pour calculer le processus d'ionisation, nous prenons en compte le recouvrement spatial du laser de photoassociation avec les atomes, la chute libre des molécules (elles ne sont pas piégées), et le recouvrement avec le laser de détection. On obtient en reprenant l'annexe N de la thèse [Comparat, 1999] au bout d'un temps  $t$  pour une position du laser d'ionisation décalée par rapport au centre du piège de  $d$  et  $h$  (horizontalement et verticalement) :

$$N_{ions}(t) = \eta \mathfrak{R}_{mol} N_{at}^{PA} \int_0^t \frac{\omega_{ion}^2/4}{\sigma_r^2 + \sigma_v^2(t-t')^2} e^{-\frac{d^2 + [h - \frac{1}{2}g(t-t')]^2}{2[\sigma_r^2 + \sigma_v^2(t-t')^2]}} dt' \quad (2.5)$$

Avec

$$\sigma_r = \sqrt{\frac{1}{2} \frac{(\sigma_r^{at})^2 \omega_{PA}^2}{2(\sigma_r^{at})^2 + \omega_{PA}^2} + \frac{\omega_{ion}^2}{4}} \quad (2.6)$$

et la distribution thermique de vitesse :

$$\sigma_v = \sqrt{\frac{k_B T_{mol}}{m_{Cs_2}}} \quad (2.7)$$

Les facteurs  $\mathfrak{R}_{mol}$  et  $N_{at}^{PA}$  correspondent, respectivement, au taux de formation de molécules et au nombre d'atomes dans la zone du piège recouverte par le laser de photoassociation. Le produit de ces deux termes donne le nombre de molécules formées au bout d'un temps  $t$  (ce que l'on cherche à déterminer ici). Le facteur  $\eta$  correspond à l'efficacité du détecteur multipliée par celle de l'ionisation :

$$\eta = \eta_{MCP} \eta_{ion} \quad (2.8)$$

avec  $\eta_{ion}$  l'efficacité d'ionisation à deux photons.

En prenant comme paramètres pour la taille du piège<sup>12</sup>  $\sigma = 300 \mu\text{m}$ , pour celle du laser de photoassociation<sup>13</sup>  $\omega_{PA} = 170 \mu\text{m}$  et pour celle du laser de détection  $\omega_{ion} = 300 \mu\text{m}$ ,

12. La taille du piège a été mesurée pendant la thèse de [Drag, 2000].

13. Le laser est focalisé avec une lentille de focale 300 mm sur  $70 \mu\text{m}$  et la lentille est décalée de 4 cm.

au bout d'un temps  $t = 10$  ms (temps typique de toutes les expériences) avec le faisceau du laser de détection placé à une distance d'environ  $200 \mu\text{m}$  en dessous du piège, le calcul de l'intégrale donne 0.15 (i.e. 15% des molécules sont dans la zone de détection). Pour la détection d'ions, on considère que 30% des ions arrivant sur les galettes de micro-canaux donnent un signal, et que 90% des ions formés dans la zone entre les grilles arrivent jusqu'au galettes, ce qui donne  $\eta_{MCP} = 0.27$ . Au final, l'efficacité de détection est au mieux (si on ionise toutes les molécules dans la zone du laser) de 4%. Quand on mesure 100 ions sur les galettes (signal typique de photoassociation) on a en fait plus de 2500 molécules qui étaient formées.

### 2.4.2 Etat triplet a $^3\Sigma_u^+$

Jusqu'à maintenant, la plupart des groupes qui travaillent dans le domaine des molécules froides, ionisent les molécules se trouvant près de la limite de dissociation, et principalement dans l'état triplet<sup>14</sup>. Je présente ici les deux voies d'ionisation que nous avons utilisées pour l'état triplet. La première a été utilisée pour pratiquement toutes les expériences (pour le triplet), elle est utilisée depuis plus de dix ans [Fioretti et al., 1998]. La deuxième détection que nous avons utilisée très rapidement (cf. 3.2 p.64) utilise le même colorant que pour une des détections de l'état singulet (voir section suivante), c'est d'ailleurs en faisant la spectroscopie du singulet que nous avons trouvé ce nouveau chemin de détection pour les états triplets.

#### 2.4.2.a Détection usuelle de l'état triplet ( $13500 - 14300 \text{ cm}^{-1}$ )

Cette détection utilise un laser pulsé accordable entre  $13500$  et  $14300 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui correspond à la plage du colorant LDS722 ( $\sim 12900 - 14700 \text{ cm}^{-1}$ )<sup>15</sup> et à une largeur spectrale  $\sim 3$  GHz. Elle permet de détecter efficacement tous les niveaux du puits de l'état triplet, excepté pour les tous derniers niveaux vibrationnels, avec une énergie comprise entre  $-2$  et  $0 \text{ cm}^{-1}$  par rapport à la limite  $6s + 6s$ .

L'ionisation peut s'effectuer via plusieurs états intermédiaires, présentés sur la figure 2.6. Les trois états  $(2)^3\Pi_g$  qui permettent, comme nous le verrons dans la suite, de détecter efficacement de nombreux niveaux vibrationnels de l'état triplet, et le potentiel  $0_g^-$  à la limite  $6s + 5d_{3/2}$  qui permet de détecter sélectivement les niveaux vibrationnels de l'état triplet compris entre  $v = 10$  et  $20$ .

Pour mieux comprendre l'effet de cette détection, nous avons réalisé des balayages ("scans") de la longueur d'onde du laser d'ionisation en gardant la fréquence du laser de photoassociation fixe (sur une raie de photoassociation). La difficulté, pour interpréter la spectroscopie ainsi réalisée, est que les états formés par la photoassociation sont sondés par cette spectroscopie, mais aussi les états intermédiaires d'ionisation, donc les différentes transitions entre les états, non connus, compliquent l'analyse des spectres obtenus (figure

14. Généralement, les états singulet et triplet sont très fortement couplés par structure hyperfine pour les états de grande vibration.

15. Les plages pour les différents colorants sont tirées du catalogue Exciton, ce sont ici les plages maximales.

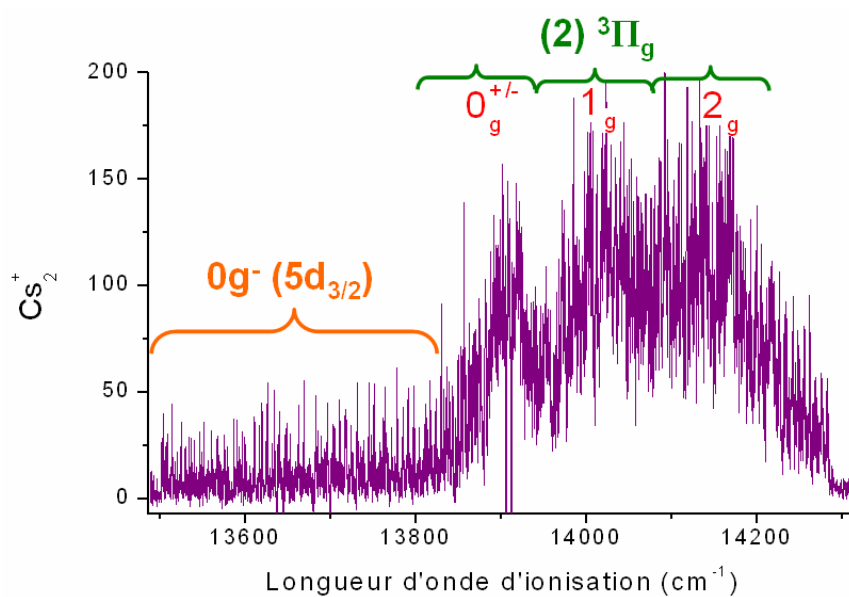


FIGURE 2.5 – Balayage du laser de détection avec le laser de photoassociation fixe sur une raie (RG1)

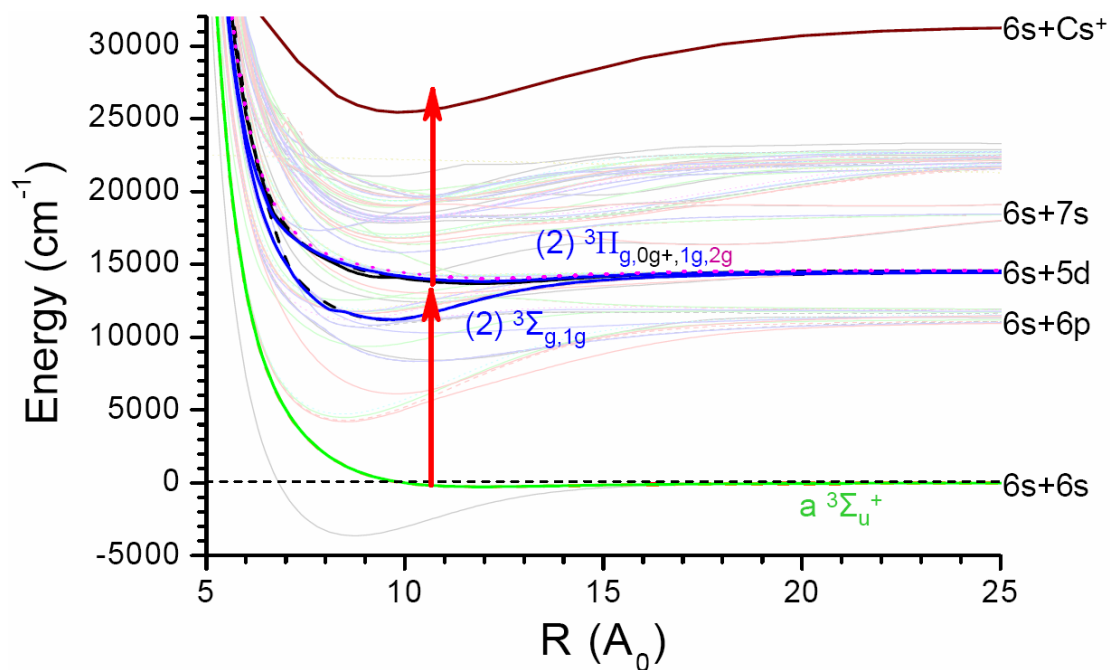
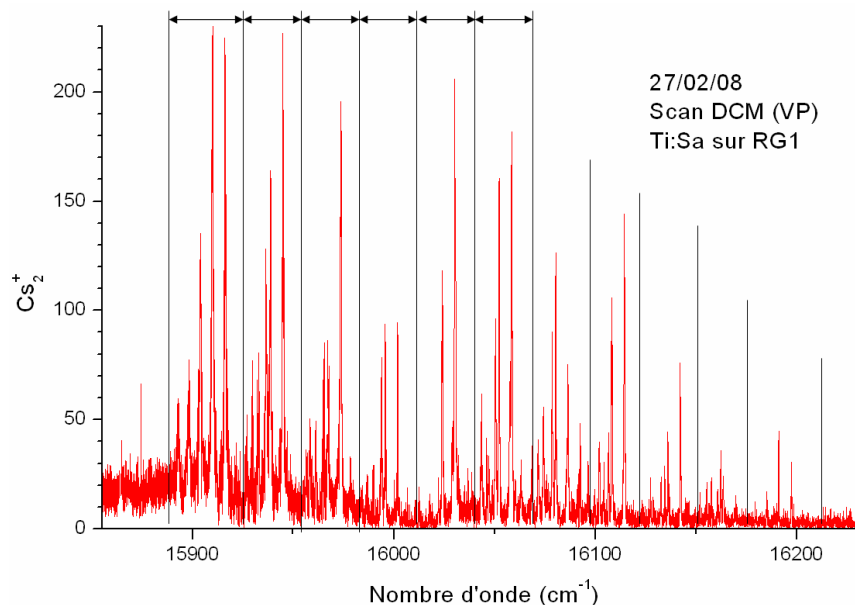


FIGURE 2.6 – Chemin d'ionisation pour la détection de l'état triplet (LDS722)

2.5). Une première analyse, à grande échelle, permet de déterminer les états intermédiaires intervenant dans l'ionisation. Sur la figure 2.5 deux zones se distinguent, la première entre 13500 et  $\sim 13850 \text{ cm}^{-1}$  présente des raies bien distinctes, correspondant aux transitions entre des niveaux assez profonds ( $v=10-20$ ) avec des niveaux de l'état  $0_g^-$  à la limite  $6s + 5d_{3/2}$ . Une étude plus détaillée de cette partie du spectre sera donnée dans la partie 3.2 p.64. Pour la deuxième partie (de  $\sim 13850$  à  $\sim 14300 \text{ cm}^{-1}$ ) on observe trois groupes, correspondant aux trois états  $^3\Pi_g$  (cf. fig.2.6). Dans cette zone, il est très difficile d'attribuer les raies et de bien comprendre la spectroscopie, car beaucoup de transitions sont possibles avec la même énergie, provenant des différents niveaux peuplés initialement dans l'état triplet pouvant être excités avec les différents niveaux des trois états  $^3\Pi_g$ . Par contre, cette non sélectivité dans les transitions permet de détecter pratiquement tous les niveaux du potentiel  $a^3\Sigma_u^+$  simultanément. Nous utilisons cette non sélectivité lorsque nous réalisons des spectres de photoassociation, où c'est le laser de photoassociation qui est balayé en fréquence avec le laser de détection fixé. Il faut donc pouvoir détecter un maximum de niveaux en même temps. Pour cela nous utilisons le laser de détection à 718 nm ( $13928 \text{ cm}^{-1}$ ) (cf. fig.5.13 p.98). Cette non sélection des transitions, permet de détecter efficacement les molécules de l'état triplet, même si un petit nombre de molécules, distribuées sur plusieurs niveaux vibrationnels, est formé. C'est exactement le principe de détection que nous avons cherché mais pour les molécules dans l'état singulet, avec peu de vibration, présenté plus bas.

2.4.2.b Nouvelle détection de l'état triplet (15800 – 16300  $\text{cm}^{-1}$ )

**FIGURE 2.7** – Spectre de détection - Photoassociation sur une raie “géante” (voir partie 3.2). On voit très distinctement deux “séries” caractéristique de l'état fondamental triplet et de l'état excité : les grands paquets, correspondent aux écart entre les niveaux dans l'état intermédiaire (séparé d'un intervalle ( $\sim 30 \text{ cm}^{-1}$ ) indiqué par les flèches), et les écart entre les raies répétées dans chaque paquet, correspondent aux niveaux de l'état triplet.

Pour la spectroscopie des états profonds de l'état singulet  $X^1\Sigma_g^+$ , nous avons choisit une détection déjà connue de ces niveaux [Raab et al., 1982]. Pour cette détection, nous utilisons le laser pulsé avec du colorant DCM ( $\sim 14500 - 16450 \text{ cm}^{-1}$ ). Il s'est avéré qu'avec le même colorant, on pouvait détecter également des niveaux de l'état triplet  $a^3\Sigma_u^+$  (fig.2.7). Nous avons fait une rapide étude en utilisant cette détection pour déterminer les niveaux peuplés dans l'état triplet après photoassociation. Le schéma d'ionisation (fig.2.8) montre que l'on peut détecter les molécules triplet via deux états, nous verrons les détails dans la partie 3.2.

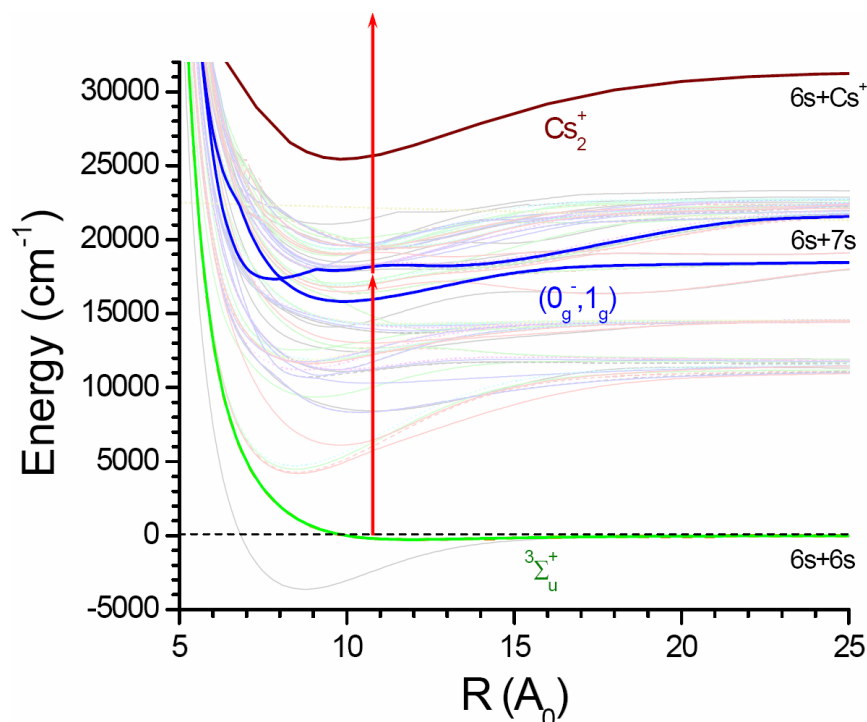


FIGURE 2.8 – Chemin d'ionisation pour la détection de l'état triplet (DCM). La détection se fait à travers l'état  $0_g^-$  à la limite  $6s + 7s$ .

### 2.4.3 État singulet X $^1\Sigma_g^+$

Le principal objectif de ma thèse a été de former des molécules dans des niveaux avec peu de vibration (profond) de l'état singulet ( $X^1\Sigma_g^+$ ). Nous avons donc développé différentes techniques pour les détecter efficacement. Pour commencer, nous voulions, pour rechercher des processus de formation de telles molécules, avoir une détection non sélective, capable de détecter le maximum de niveaux simultanément. Ensuite, pour analyser en détails les nouvelles raies obtenues, nous avons utilisé une autre détection, sélective.

#### 2.4.3.a Détection à un photon ( $29200\text{ cm}^{-1}$ )

La première idée pour détecter tous les niveaux était d'utiliser un seul photon pour ioniser directement les molécules [Kim and Yoshihara, 1993]. Le seuil d'ionisation est de  $29205.5 \pm 1.0\text{ cm}^{-1}$  (342 nm). Pour obtenir cette longueur d'onde, nous avons doublé avec un cristal non linéaire de BBO (beta barium borate, de type I, taillé pour un doublage optimum entre 635 et 680 nm), le laser à colorant pulsé (avec du DCM). Nous avons obtenu quelques centaines de micro-Joule par impulsion, avec quelques milli-Joule en entrée du cristal. Nous étions principalement limité par le seuil de dommage du cristal (nous l'avons plusieurs fois piqué...). Malheureusement, la puissance était trop faible pour ioniser directement les molécules (l'efficacité de doublage  $< 5\%$  étant trop faible), et nous n'avons obtenu aucun résultat avec cette détection. En plus les photons bleu/UV diffusés par l'enceinte à vide arrivant directement sur les galettes de micro canaux donnent un signal énorme, risquant

la détérioration des galettes. Pour s'affranchir de ce problème nous avons dû développer un système pour pulser les galettes, afin qu'elles ne soient pas sous tension au moment de l'arrivée du laser. Les détails ont été donnés dans la partie 2.2 p.36.

### 2.4.3.b Détection large bande, via B $^1\Pi_u$ (12800 – 13300 $\text{cm}^{-1}$ )

Comme la détection à un photon ne marchait pas, nous avons dû mettre en place une autre détection, mais cette fois en passant par un état intermédiaire (REMPI) et donc sélective. Pour s'affranchir de cette effet sélectif, l'idée a été d'élargir spectralement le laser, pour permettre de réaliser différentes transitions avec les nombreuses fréquences disponibles dans cette grande largeur spectrale. Cette idée sera réutilisée dans plusieurs parties, et principalement pour le refroidissement vibrationnel des molécules (chapitre 6, p.103).

Le principe est simple, il faut choisir un potentiel qui ressemble le plus possible au potentiel que l'on veut étudier<sup>16</sup>. Dans le cas du césium au moins deux potentiels correspondent :

- L'état C ( $^1\Pi_u$ ) qui a un très bon recouvrement avec l'état X, mais seulement 13 niveaux vibrationnels sont accessibles, les autres sont couplés avec d'autres potentiels et prédissocient [Raab et al., 1982, Kasahara et al., 1997]. Nous utiliserons cependant cet état pour une détection sélective (partie 2.4.3.c p.54).
- L'état B ( $^1\Pi_u$ ) présente également un bon recouvrement et en plus, est à peu près isolé.

Nous avons donc utilisé ce dernier, en modifiant l'oscillateur pour élargir spectralement le laser, avec le laser à colorant et du LDS 751 (plage 12500-14000  $\text{cm}^{-1}$ ), la transition X(v=0)  $\rightarrow$  B(v=0) étant à 13039.886  $\text{cm}^{-1}$  ( $\sim$  766.9 nm).

On ne peut pas ioniser directement avec un deuxième photon de même énergie, il faut un photon plus énergétique. Nous avons pour cela utilisé la pompe du colorant (532 nm - 18797  $\text{cm}^{-1}$ ), prélevé juste avant l'amplificateur par une lame séparatrice (réflexion de 20%), que nous avons superposé avec le laser à colorant, après une petite ligne à retard<sup>17</sup>, sur un miroir dichroïque.

En fait, lorsque nous avons trouvé de nouvelles raies (fig. 2.13) le premier test a été d'enlever le laser vert, pour vérifier si ces nouvelles raies provenaient effectivement du fond de l'état X. Mais de façon surprenante, il n'y avait pratiquement pas de différence avec et sans le laser vert. La ionisation se faisait non pas à deux photons (rouge+vert) mais avec trois photons (rouge), en suivant le schéma : X $\rightarrow$ B $\rightarrow$ Rydberg moléculaire $\rightarrow$ Cs $_2^+$ . Cette détection à 3 photons semble aussi efficace que celle à 2 photons (rouge+vert) car le deuxième état intermédiaire correspond à des états de Rydberg moléculaire, formant (avec le laser large) un quasi-continuum de niveaux avec un bon recouvrement avec l'état B puis avec le continuum.

16. Il doit avoir un bon recouvrement (facteurs de Franck-Condon) et également un écart des niveaux vibrationnels proche.

17. La ligne à retard permet de décaler les deux impulsions de quelques nanosecondes ( $\sim$  6 ns) pour s'assurer que le signal détecté provienne bien d'un photon rouge puis un photon vert.

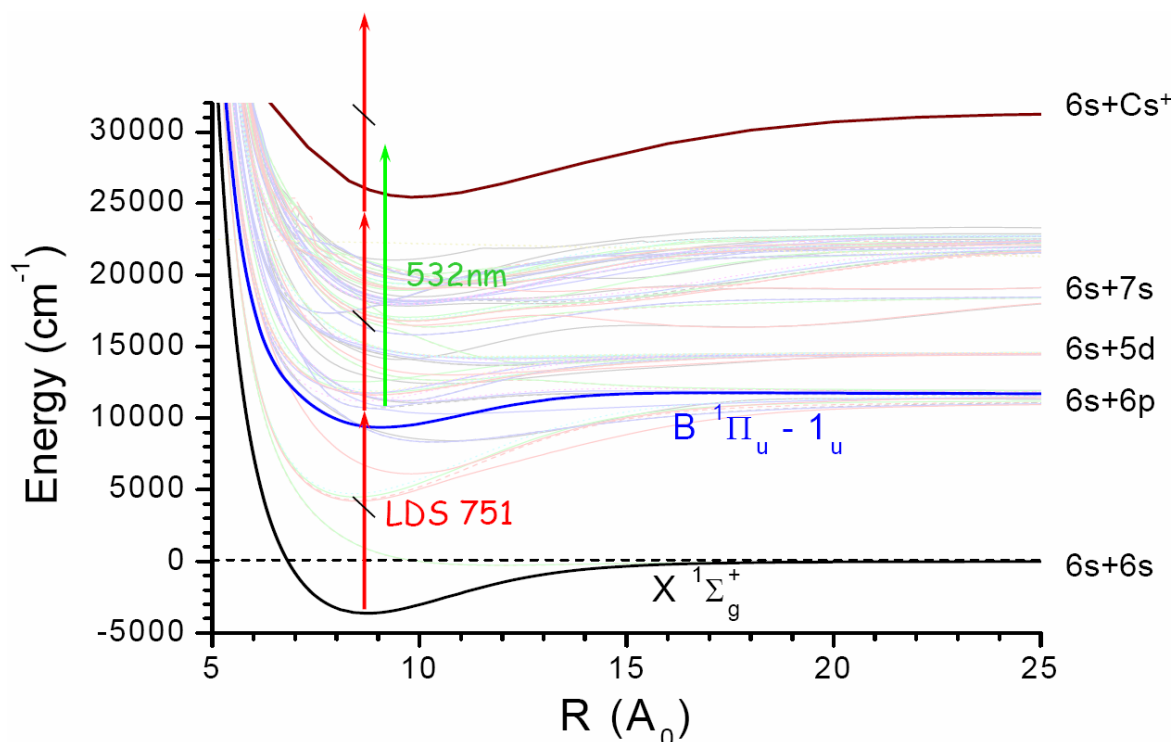


FIGURE 2.9 – Schéma des potentiels intervenant dans la détection par l'état B

**Élargissement du laser :** Initialement le laser (Continuum ND6000) peut être monté soit avec deux réseaux, soit avec un réseau et un miroir. En configuration réseau/miroir, la largeur spectrale<sup>18</sup> est typiquement de quelques  $0.2 \text{ cm}^{-1}$ , ce qui n'est pas suffisant pour notre expérience non sélective. Nous devons donc élargir ce laser. Pour cela nous avons remplacé le système prismes anamorphoseurs / réseau / miroir par un système moins dispersif composé d'un prisme et deux miroirs. Nous avons pu obtenir ainsi une largeur d'environ  $25 \text{ cm}^{-1}$  (fig. 2.10).

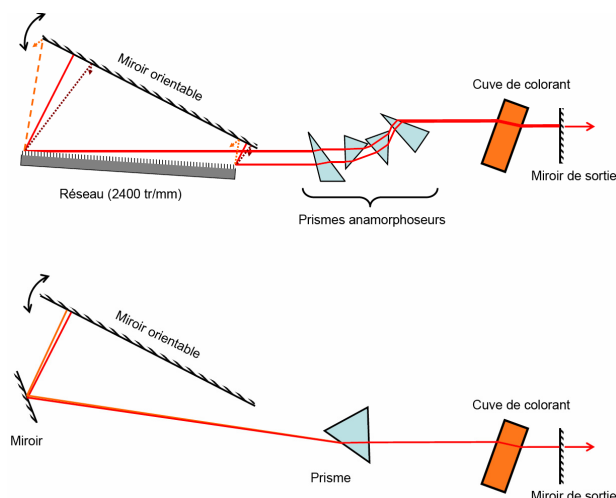
**Choix de la longueur d'onde :** Sachant que nous pouvons élargir le laser jusqu'à  $25 \text{ cm}^{-1}$ , (et que nous pouvons le balayer sur une grande plage) il faut trouver la bonne longueur d'onde qui nous permettra de détecter un maximum de niveaux de l'état X. Pour cela j'ai fait une modélisation prenant en compte simplement la transition entre les états vibrationnels de l'état X vers ceux de l'état B, en considérant les facteurs de Franck-Condon et les dipôles de transitions, avec un laser de profil gaussien de la largeur expérimentale<sup>19</sup>. Je suppose ici une ionisation des niveaux de l'état B indépendante de la longueur d'onde et des niveaux de cet état.

Pour le calcul, nous utilisons :

18. Toutes les largeurs spectrales sont données en largeur à mi-hauteur (FWHM)

19. Cette simulation (donnant simplement la transition d'une distribution vibrationnelle d'états dans l'état X vers un autre potentiel, ici l'état B) sera utilisée comme première étape dans d'autres simulations, décrites dans les parties 5.2.2 et 6.2.2.

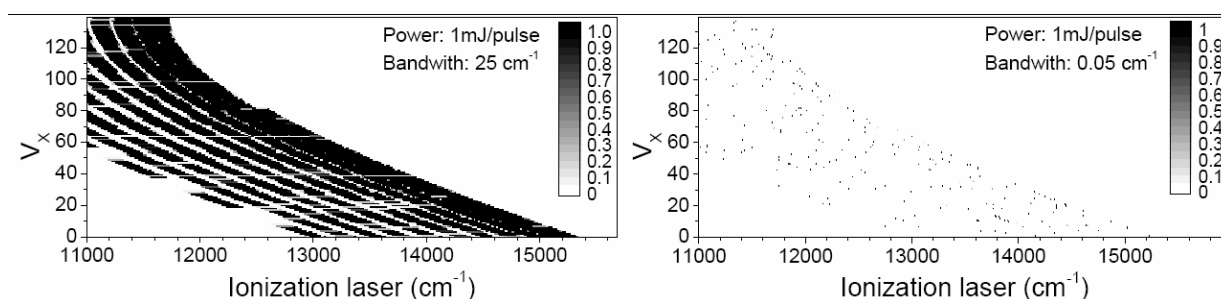




**FIGURE 2.10** – Oscillateur du laser à colorant (Continuum ND6000) - Haut : en configuration réseau/miroir (d'origine,  $FWHM \sim 0.2 \text{ cm}^{-1}$ ) - bas : modifié ;  $FWHM \sim 25 \text{ cm}^{-1}$

- Les énergies de l'état X données par [Amiot and Dulieu, 2002]
- Les énergies de l'état B données par [Diemer et al., 1989]
- les facteurs de Franck-Condon entre ces deux états donnés par [Diemer et al., 1989] ou par les calculs de Nadia Bouloufa
- le profil spectral gaussien du laser et l'intensité du laser.

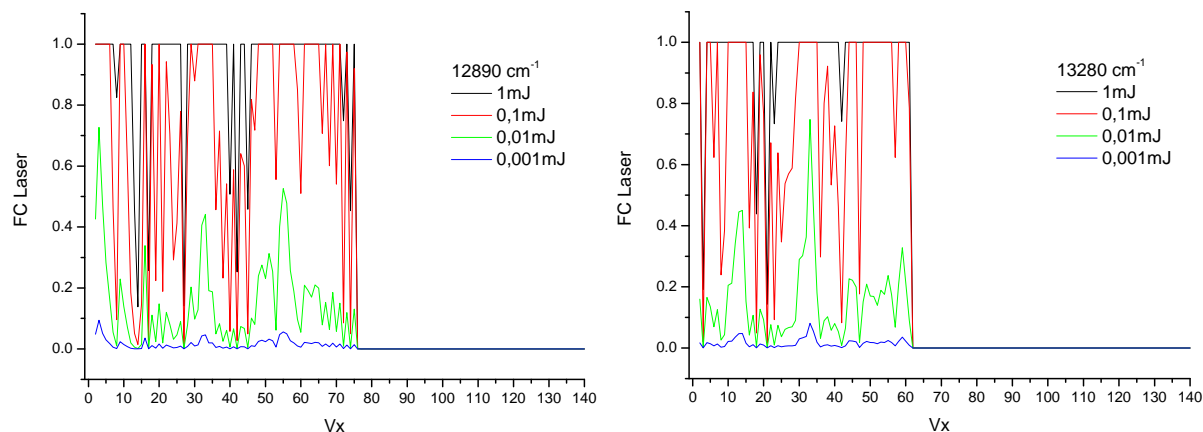
Ensuite, nous calculons la probabilité des transitions en prenant le facteur de Franck-Condon et le dipôle de transition, supposé indépendant de la distance internucléaire (voir partie 1.3.3) ainsi que l'intensité laser correspondante pour chaque transition.



**FIGURE 2.11** – Simulation de la probabilité de détection des niveaux vibrationnels ( $v_X$ ) de l'état X, en fonction de la longueur d'onde du laser de détection. Les probabilités sont représentées en niveaux de gris. A gauche pour une largeur spectrale de  $25 \text{ cm}^{-1}$  et à droite  $0.5 \text{ cm}^{-1}$ .

Avec cette largeur spectrale du laser, quelle que soit la longueur d'onde et avec une puissance laser raisonnable, nous pouvons détecter un grand nombre de niveaux (fig.2.11). De plus nous pouvons saturer facilement la plupart des transitions, même avec une puissance de 0.1 mJ seulement (fig.2.12). En fonction de la longueur d'onde centrale du laser nous choisissons "la plage" de détection dans le puits du singulet, pour les états qui nous intéressent. Nous pouvons choisir la longueur d'onde sur une très grande zone : la longueur d'onde optimum donnée par le calcul est de  $12890 \text{ cm}^{-1}$  et nous avons utilisé  $13280 \text{ cm}^{-1}$

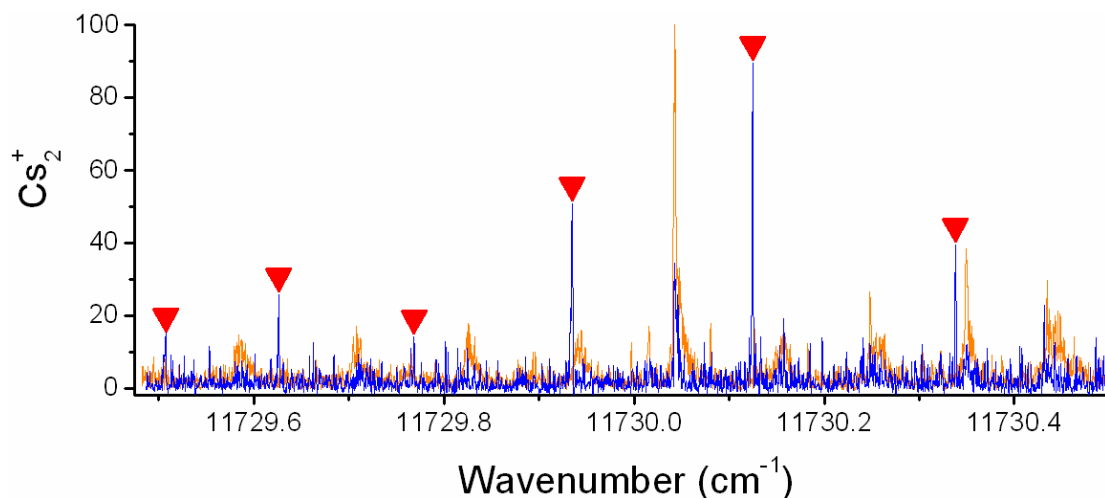
(753 nm) pour s'affranchir des différentes transitions atomiques à deux photons qui nous donnaient un signal (atomique) énorme, masquant le signal moléculaire<sup>20</sup>. Nous pouvons détecter ainsi quasiment tous les 75 premiers niveaux vibrationnels avec une bonne efficacité.



**FIGURE 2.12** – Probabilité de transition (FC laser) entre l'état X et B (première étape de l'ionisation) pour chaque niveau vibrationnel de l'état X, à différentes puissances du laser et pour deux longueurs d'onde centrales différentes. La probabilité maximum (100%) est de 1, ce qui ne serait pas possible avec un calcul cohérent (50% max). Par contre, pour une ionisation à deux photons, il est possible d'obtenir un transfert de 100%.

20. Transitions atomiques à 2 photons pour la zone d'étude qui nous intéresse (à partir de l'état 6s) (vérifiés avec [Weber and Sansonetti, 1987]) :

- $7d_{3/2} \rightarrow 770$  nm
- $7d_{5/2} \rightarrow 767$  nm
- $9s_{1/2} \rightarrow 743$  nm
- $8d_{5/2} \rightarrow 716$  nm

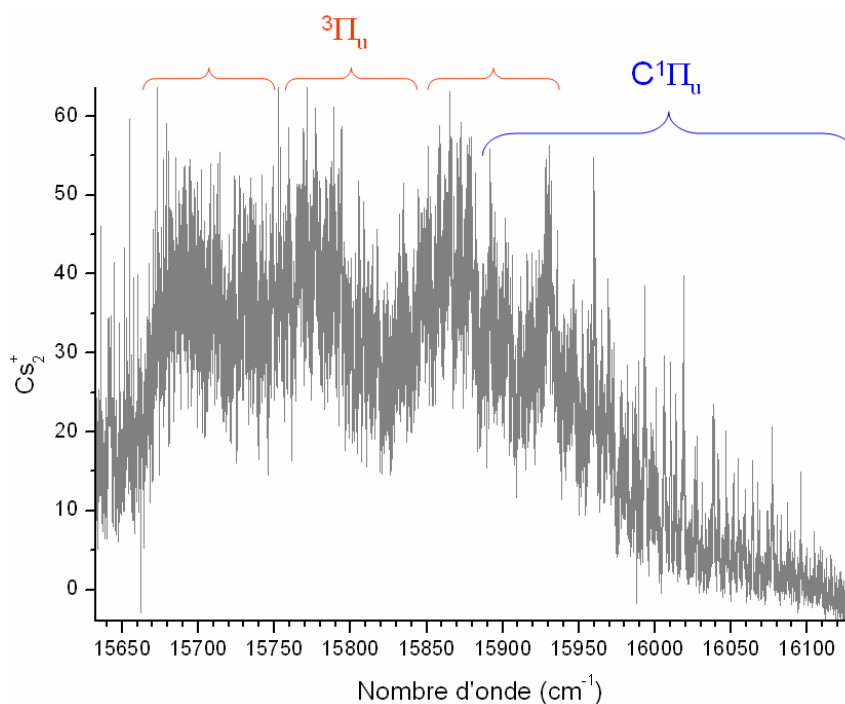


**FIGURE 2.13** – Balayage du laser de photoassociation montrant un exemple de nouvelles raies ( $\nabla$ ) formant des molécules dans l'état singulet. (*Orange*) détection des niveaux de l'état triplet pour comparaison avec en (*Bleu*) détection du singulet avec le laser large bande. Un deuxième laser pulsé (le laser utilisé pour la détection des molécules dans l'état triplet) est ajouté, juste avant le laser large bande ( $\sim 500$  ns) pour enlever les raies triplet, pouvant être également détectées par le laser large bande. L'utilisation des deux lasers pulsés, permet d'améliorer le rapport signal/bruits pour les raies formant des molécules dans l'état singulet.

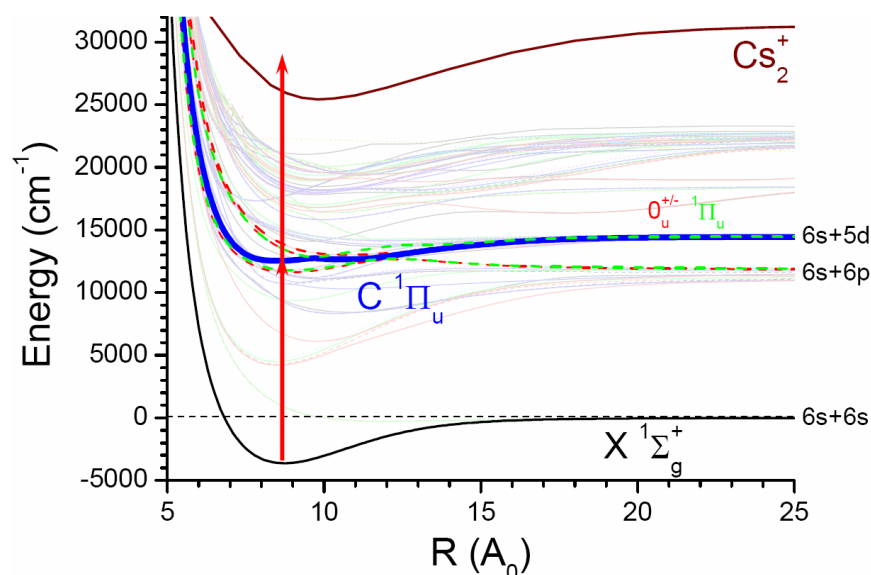
#### 2.4.3.c Détection via $C^1\Pi_u$ ( $15600 - 16200 \text{ cm}^{-1}$ )

Une fois que nous avons trouvé de nouvelles raies formant des molécules dans le fond de l'état singulet ( $v < 75$ ) (fig.2.13), il faut pouvoir déterminer précisément quels niveaux sont peuplés. Pour cela nous avons utilisé une détection REMPI classique, déjà connue spectroscopiquement ([Raab et al., 1982]) passant par l'état  $C^1\Pi_u$ <sup>21</sup>. Sur la figure 2.14 deux parties du spectre sont visibles, une via l'état C et l'autre via les états  $^3\Pi_u$ , qui n'est pas facilement analysable. Pour s'affranchir de cette détection parasite, via les états  $^3\Pi_u$ , nous avons diminué la puissance du laser (voir la figure 4.4), les moments de transition vers ces états étant beaucoup plus faibles que celle vers l'état C. Avec cette détection, nous sommes limités à la détection des niveaux  $v_x = 0$  à 10 uniquement. Nous verrons (chapitre 4) que nous formons des molécules dans les niveaux  $v_X = 1 - 9$  de l'état X. Une étude complémentaire sera nécessaire pour vérifier que nous ne formons pas de niveaux plus élevés, en utilisant, par exemple, une détection sélective via l'état B.

21. Nous aurions pu utiliser l'état B comme état intermédiaire, comme pour la détection large bande, mais le laser utilisé étant tombé en panne, nous avons fait les test avec l'autre laser pulsé (Quanta Ray) qui était déjà opérationnel avec du colorant DCM.



**FIGURE 2.14** – Balayage du laser de détection (DCM) avec le laser de PA sur une nouvelle raie ( $11730.1305 \text{ cm}^{-1}$ ). On observe l'ionisation via l'état C, où nous pouvons attribuer les raies ( $v_x = 0 - 10$ ) et l'ionisation via les états  ${}^3\Pi_u$  donnant un signal "parasite".



**FIGURE 2.15** – Schéma de détection par l'état C (Bleu). Les autres états indiqués sur la figure perturbent l'état C, et prédissocient, conduisant l'état C à être limité à seulement 13 niveaux stables.

## 2.5 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons vu les différents éléments de l'expérience qui ont été utilisés au cours de ma thèse. La plupart ont seulement été mentionnés, et j'ai surtout développé les points les plus importants et les nouveautés que nous avons apportées. Nous avons changé et amélioré toute la partie détection, du détecteur d'ion (MCP) à l'acquisition, avec principalement deux changements majeurs, le premier sur l'alimentation des galettes de micro-canaux, et le second sur l'utilisation d'un oscilloscope numérique pour réaliser toute l'acquisition.

Au niveau des lasers, en plus des nombreux lasers déjà utilisés dans les travaux précédents, nous avons mis en place un laser femtoseconde, que nous avons façonné spectralement, avec une ligne à dispersion nulle (ligne 4f) et temporellement (pulse pickers). Un gros travail a également été réalisé sur l'ionisation des molécules permettant leur détection. D'une part nous avons amélioré la compréhension de l'ancienne détection de l'état triplet utilisée depuis plus de dix ans (voir aussi le chapitre 3) et d'autre part nous avons mis en place deux nouvelles détections permettant de ioniser les molécules dans l'état singulet, dont une est totalement nouvelle, permettant la détection de la plupart des niveaux vibrationnels en même temps, par l'utilisation d'un laser large spectralement. Cette nouvelle détection nous a permis de trouver un chemin très efficace, formant des molécules très profondes dans l'état fondamental (singulet), voir le chapitre 4 pour plus de détails.

## Chapitre 3

# Spectroscopie de molécules de grande élongation

La photoassociation d'atomes froids a été proposée dès 1987 dans l'article [Thorsheim et al., 1987] pour l'étude spectroscopique de la partie à longue portée des molécules. Elle a été réalisée expérimentalement en 1993, pour le sodium [Lett et al., 1993] et pour le rubidium [Miller et al., 1993]. Cette méthode spectroscopique permet d'accéder à des molécules ayant une très grande distance internucléaire, ainsi qu'à des états, comme les états triplets dans les alcalins, difficilement accessibles par d'autres techniques. La photoassociation apporte aussi de nouvelles données, très précises, sur les molécules, mais aussi sur l'interaction entre atomes. En 1998 avec l'article [Fioretti et al., 1998] il a été montré qu'après photoassociation les molécules pouvaient, dans certains cas favorables, se désexciter spontanément vers les états fondamentaux (singulet ou triplet), formant ainsi des molécules froides et stables.

Après l'étude sur les interactions entre atomes de Rydberg (cf. chapitre 7), nous avons abordé l'étude de la photoassociation, formant des molécules de grande élongation, dans l'état triplet du fondamental ( $a^3\Sigma_u^+$ ). Cela nous a permis, de nous familiariser avec cette expérience en reprenant des résultats déjà connus (par exemple dans les thèses [Comparat, 1999, Drag, 2000]). En utilisant un nouveau lambdamètre (Ångstrom WS-8 - résolution absolue de 15 MHz) nouvellement acquis, nous avons réalisé la spectroscopie de l'état  $0_g^-$ , avec une résolution d'un ordre de grandeur meilleure par rapport aux anciennes mesures. Cette nouvelle spectroscopie doit permettre de déterminer plus précisément les différents paramètres décrivant ce potentiel, et de pouvoir remonter au dipôle de transition entre les niveaux atomiques  $6s_{1/2}$  et  $6p_{3/2}$  et en déduire la durée de vie de l'état  $6p$  du césium ([Drag et al., 2000, Bouloufa et al., 2007]). Dans le même temps, nous nous sommes aussi concentrés sur la compréhension des mécanismes possibles pour la détection des molécules dans l'état triplet. Nous avons pu ainsi affiner l'étude sur l'origine de raies particulières apparaissant dans la progression vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ , raies correspondant à la formation d'un nombre très important de molécules. On les nommera donc par

la suite “raies géantes” (RG)<sup>1</sup>.

Tous les spectres présentés dans cette partie sont encore en cours d’analyse. Il reste un gros travail théorique, d’une part pour construire le potentiel  $0_g^-$ , et d’autre part pour comprendre complètement les différents mécanismes de formation de ces raies géantes. Nous collaborons sur ces différents points avec Nadia Bouloufa et Olivier Dulieu pour les aspects théoriques. Je présenterai donc dans ce chapitre principalement les résultats expérimentaux, avec l’analyse des spectres que j’ai effectuée au cours de ma thèse. En commençant par la spectroscopie de l’état  $0_g^-$ , et l’analyse de la forme des raies de photoassociation, puis l’étude des raies géantes, et en utilisant la détermination des niveaux peuplés après la photoassociation sur ces différentes raies, un début d’interprétation de l’origine de ces raies.

### 3.1 Spectroscopie de l’état $0_g^-$

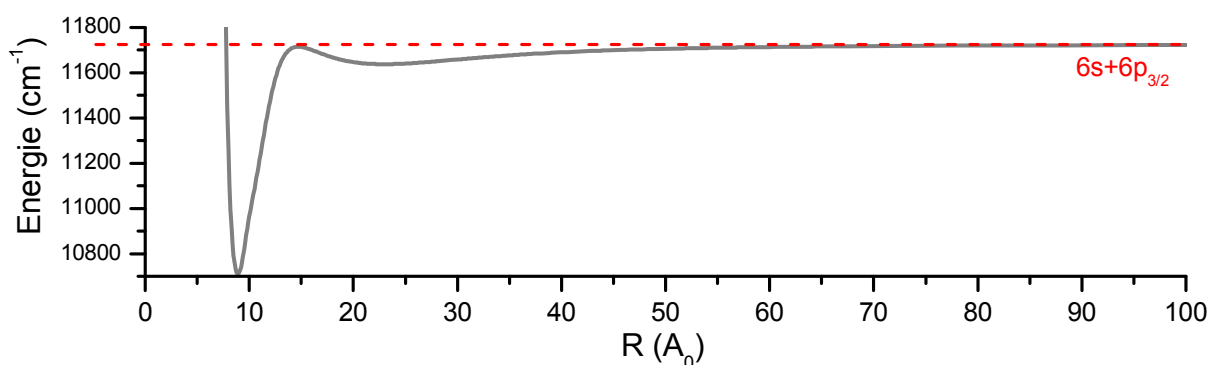


FIGURE 3.1 – Schéma du potentiel  $0_g^-$  à la limite asymptotique  $6s + 6p_{3/2}$

Le potentiel de l’état  $0_g^-$  (à la limite  $6s + 6p_{3/2}$ ) est particulier, car il présente un double puits. Les niveaux de vibration du puits externe correspondent à des molécules excitées très particulières souvent appelées “long-range molecules” [Stwalley et al., 1978]. Ce double puits est intéressant pour la photoassociation : la photoassociation a lieu essentiellement à grande distance sur la barrière externe et la désexcitation vers l’état fondamental se fait à partir de la barrière interne du puits externe. Ce schéma d’excitation et de désexcitation est assez efficace pour donner lieu à la formation de beaucoup de molécules froides. C’est en considérant ce potentiel que les premières molécules froides dans l’état fondamental ont pu être observées [Fioretti et al., 1998]. Cette structure en double puits est le résultat de l’interaction en  $R^{-3}$  et du couplage de structure fine [Fioretti et al., 1999]. En prenant en compte deux potentiels couplés par structure fine (spin-orbite), l’écriture des deux potentiels ( ${}^3\Pi_g$  et  ${}^3\Sigma_g$ ) sous la forme d’un développement limité en  $\frac{C_n}{R^n}$  permet de décrire la forme globale du double puits. En effet, pour l’état  $0_g^-$  qui nous intéresse, on peut écrire le

1. Ces raies ont été observées dès les premières expériences de formation de molécules froides [Fioretti et al., 1998], elles ont été simplement appelées “raies géantes” pour le nombre très important de molécules détectées lors de la photoassociation sur ces raies.

potentiel comme une superposition entre les deux états de symétries  $\Sigma$  et  $\Pi$  sous la forme (d'après la thèse [Drag, 2000] p. 143) :

$$\begin{aligned} |0_g^- P_{3/2}\rangle &= \frac{1}{\sqrt{3}} |^3\Pi_g\rangle + \sqrt{\frac{2}{3}} |^3\Sigma_g^+\rangle \\ E(0_g^- P_{3/2}) &\approx E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{1}{R^6} \left[ \frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \right] \end{aligned} \quad (3.1)$$

Le terme  $A^{SO}(R)$  correspond au terme Spin-Orbite de l'hamiltonien. On peut réécrire cette équation (en énergie) sous une forme plus générale avec un  $C_6$  effectif :

$$E(0_g^- P_{3/2}) \approx E_{6S+6P_{3/2}} - \frac{C_3}{R^3} + \frac{C_6^{eff}}{R^6}, \quad (3.2)$$

avec pour l'état  $0_g^-$  :

$$C_6^{eff}(0_g^- P_{3/2}) = \frac{1}{2} (C_6^\Sigma + C_6^\Pi) + \frac{1}{6} (C_6^\Sigma - C_6^\Pi) + \frac{4}{3} \frac{C_3^2}{\hbar^2 A^{SO}(R)} \quad (3.3)$$

On voit avec l'équation 3.2 que si les termes  $C_3$  et  $C_6^{eff}$  sont positifs, ce qui est le cas pour le potentiel considéré ici, le potentiel présente un double puits<sup>2</sup>.

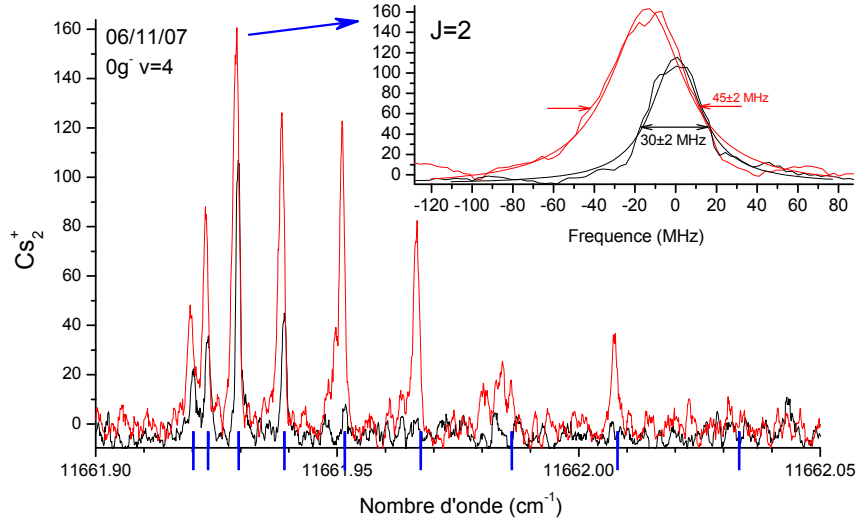
**L'expérience :** Nous avons reproduit la spectroscopie du puits externe de ce potentiel, en balayant la fréquence du laser de photoassociation, autour des positions des raies déterminées par les travaux antérieurs ([Fioretti et al., 1999], et en mesurant la longueur d'onde avec le lambdamètre (Ångstrom WS-8) qui permet d'atteindre une résolution absolue de 15 MHz, ce qui correspond à une précision de mesure d'un ordre de grandeur meilleure que les anciens spectres qui étaient calibrés à partir des spectres de l'iode et une cavité Fabry-Pérot (résolution  $\sim 150$  MHz). Pour la détection, nous avons utilisé la détection "standard" (LDS722) à 718 nm. Avec cette longueur d'onde, le laser de détection permet de ioniser un grand nombre de niveaux dans l'état triplet (voir la partie 2.4.2.a). Chaque raie a été enregistrée deux fois de suite, une fois en laissant les lasers du piège en continu, et une seconde fois en désinjetant la diode esclave pendant 2 ms avant la photoassociation, i.e. en mettant hors résonance les lasers, ce qui diminue fortement l'absorption de photons, et permet de refroidir les atomes dans le piège. La figure 3.2 donne un exemple de spectre pour le niveau  $v = 4$ . Nous n'avons pas de mesure directe de la température des atomes, par contre, comme nous allons le voir, la largeur des raies peut donner une estimation de cette température [Jones et al., 1999] ou la thèse [Drag, 2000] p.78 et p.273.

### 3.1.1 Niveaux rotationnels

Les différentes raies rotationnelles proviennent de collisions entre différents états angulaires atomiques ( $l$ ). La contribution des ondes partielles, au moment angulaire  $J$  de

2. Ici on ne considère pas la barrière interne du potentiel, qu'il faudrait rajouter.





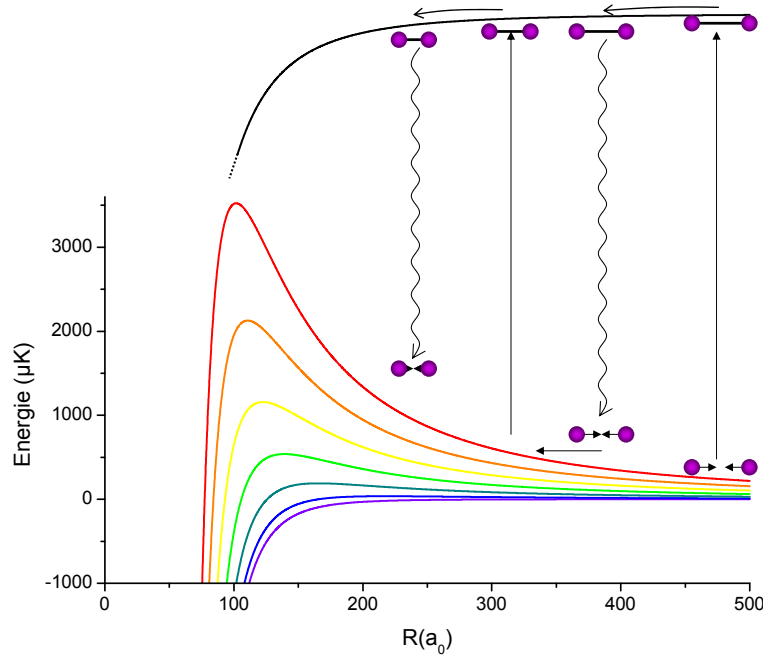
**FIGURE 3.2** – Spectre du niveau vibrationnel  $v = 4$  de l'état  $0_g^-$ . En rouge les lasers du piège sont en continu et en noir ils sont coupés pendant 2 ms. Les tirets bleu marquent les différents niveaux de rotations ( $J=0$  à 8). L'encart est un agrandissement sur la raie  $J=2$  (en MHz) avec un ajustement lorentzien.

rotation de l'état  $0_g^-$ , se fait suivant la règle :  $J = l, l + 2$ . En diminuant la température des atomes, on observe des niveaux rotationnels seulement jusqu'à  $J = 3$  (et un tout petit peu de  $J=4$ ), ce qui correspond principalement à des collisions en ondes s et p. Sans couper les lasers du piège, des raies jusqu'à  $J = 8$  peuvent être observées.

Le photon de photoassociation peut augmenter d'une unité au maximum le moment cinétique de rotation. Il faut donc considérer les différentes ondes partielles possibles des deux atomes avant qu'ils ne soient photoassociés. Pour observer des molécules sur le niveau  $J = 8$  de rotation, il faut donc avoir une collision au minimum en onde  $l = 6$ , ce qui correspond à une température de plus de 3.6 mK (Fig.3.3), plus d'un ordre de grandeur de plus que la température des atomes. Pour comprendre cette augmentation de la température des molécules, il faut considérer l'absorption successive de photons provenant des lasers de piégeage, permettant d'exciter une paire d'atomes sur un potentiel moléculaire excité attractif. Les deux atomes sont accélérés par ce potentiel moléculaire attractif, et la molécule va rapidement se désexciter en redonnant deux atomes, qui auront gagné un peu d'énergie, due au potentiel de l'état excité, attractif à longue distance (en  $R^{-3}$ ), auquel la paire d'atomes est soumise. Avec plusieurs cycle d'absorption-émission de photon, les paires d'atomes acquièrent assez d'énergie pour passer au dessus des barrières centrifuges, et ainsi former des molécules avec une "grande" rotation via la photoassociation (Pour plus de détails voir le chapitre 13 de la thèse [Comparat, 1999] et l'article [Fioretti et al., 1999]).

### 3.1.2 Profil des raies de photoassociation

Avec la précision de la spectroscopie, pour connaître la position précise de chaque raie, il faut prendre en compte l'effet de la température et des différentes composantes de moment



**FIGURE 3.3** – Potentiel de collision pour différentes ondes partielles ( $l = 0 - 6$ ) (courbe noire) potentiel typique en  $\frac{1}{R^3}$ . Schématisation du processus conduisant à l'augmentation du moment de rotation, par l'excitation des deux atomes, avec les lasers de piégeage, vers un état moléculaire excité suivi d'une désexcitation spontanée.

de rotation sur le profil de ces raies de photoassociation.

Lorsque les lasers du piège sont allumés en continu, les raies de photoassociations sont plus larges et décalées vers le rouge (le flan droit de la raie, correspondant à la fréquence la plus grande, ne bouge pas) par rapport au cas où les lasers sont décalés en fréquence pendant 2 ms avant de photoassocier. Ceci est typique d'une augmentation de la température (très visible sur l'encart de la figure 3.2). D'après l'équation (3) de l'article [Jones et al., 1999] en prenant une somme de fonctions lorentziennes sur la distribution thermique, les raies ont un profil suivant :

$$W_l(\nu_{PA}, \nu_n) \approx B' \sum_{n=0}^N n^{l+1/2} e^{-n\alpha} \left[ \frac{1}{(\nu_{PA} - \nu_n + n\alpha T')^2 + (\frac{\Gamma}{2\pi}/2)^2} \right] \quad (3.4)$$

avec

$\alpha$  un facteur dépendant de la température et de l'onde partielle. Dans l'article [Jones et al., 1999] ils utilisent, pour les ondes :  $s \rightarrow 0.2$   $p \rightarrow 0.3$   $d \rightarrow 0.4$ .

$N$  le nombre d'énergies de collision pris en compte (30 ici, correspondant à des énergies de collisions allant jusqu'à  $6k_B T$ )

$B'$  coefficient de l'amplitude totale de la raie

$\nu_n$  la fréquence du centre de la raie.  $\nu_{PA}$  est la fréquence du laser de photoassociation.

$T'$  la température en MHz :  $T' = \frac{k_B T}{h}$

$\Gamma$  la largeur du niveau, ici pour des potentiels à la limite 6p, comme l'état  $0_g^-$ , on prendra une largeur de  $2 \times \Gamma_{atom} \approx (2\pi) \times 10.47$  MHz avec le temps de vie de l'état atomique  $6p_{3/2}$  :  $\Gamma_{atom} = (2\pi) \times 5.24$  MHz, donné dans [Bouloufa et al., 2007].

J'ai appliqué cette formule sur les raies  $v = 4; J = 1$  dans les cas où les lasers de piégeage sont en continu et quand ils sont coupés. Dans le cas où les lasers sont coupés, la série rotationnelle s'arrêtant à  $J = 3 - 4$ , seules les collisions en ondes  $s, p$  et peut-être  $d$  interviennent. Je fais donc l'étude pour  $J = 1$  où seul l'onde  $p$  contribue.

En tentant d'ajuster les raies observées sur la figure 3.2 avec la formule 3.4, pour celle en continu, je trouve une température de l'ordre de  $500 \mu\text{K}$ , ce qui est assez élevé. Par contre lorsque les lasers de piégeage sont coupés, la même formule n'est plus valable pour cette série de données, car les transitions sont saturées par la trop grande puissance du laser de photoassociation (ici l'intensité est de l'ordre de  $1 \text{ kW/cm}^2$ ). Nous avons fait une étude en fonction de la puissance du laser de PA, mais elle ne nous permet pas de conclure clairement sur un effet de saturation par puissance<sup>3</sup>. Elle nous a toutefois permis de trouver une intensité du laser,  $150 \text{ mW/cm}^2$ , ne saturant pas, et avec une largeur moyenne de raie de l'ordre de  $20$  MHz. Ainsi nous pouvons remonter à une température de  $\sim 75 \pm 50 \mu\text{K}$  (fig 3.4).

Pour les données avec les lasers de piégeage en continu, nous n'avons pas fait l'étude pour des intensités du laser de PA plus faible. Mais, en reprenant le premier ajustement, avec un effet d'élargissement par puissance<sup>4</sup>, je trouve une température de  $\sim 360 \pm 100 \mu\text{K}$  (fig 3.4) correspondant à la température des atomes en collision, assistée par les lasers du piège. Cette méthode pour déterminer la température n'est pas très précise, mais elle donne un bon ordre de grandeur de la température atomique, et elle montre bien que lorsque les lasers du piège sont coupés la température du nuage diminue d'un facteur 5 environ. Il faudrait mettre en place une autre méthode de mesure de la température de l'échantillon<sup>5</sup> pour vérifier la validité de notre mesure par ajustement des raies de photoassociation.

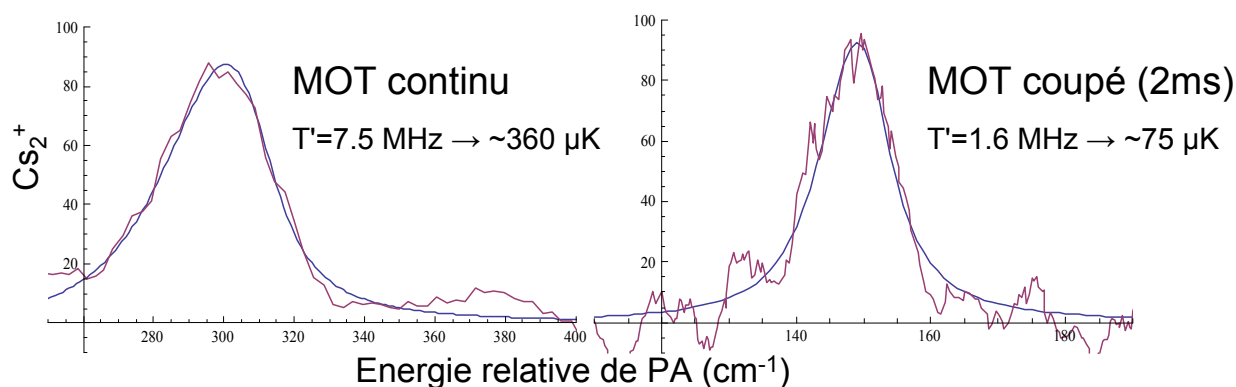
### 3.1.3 Position des niveaux ro-vibrationnels du potentiel $0_g^-$

Nous avons balayé le laser de photoassociation (environ  $5$  GHz) autour de chaque raie vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ , afin de mesurer leur position. J'ai pointé dans les spectres, réalisés à plus basse température, la position des  $75$  premiers niveaux vibrationnels observés, et des  $5$  premiers niveaux rotationnels lorsque c'était possible (cf. fig 3.5). Pour les niveaux suivants il devient très difficile de déterminer les niveaux de rotation car ils sont très élargis, et les différentes raies rotationnelles ne sont plus attribuables, comme par exemple pour le niveau  $v = 76$  (fig 3.6). On peut pour des niveaux supérieurs à  $75$  réussir

3. On observe un élargissement des raies de PA lorsque la puissance du laser de PA augmente, ce qui correspond bien à une saturation. Mais, lorsque la puissance baisse fortement, les raies s'élargissent également, et présentent trop de fluctuations pour permettre de conclure clairement.

4. L'effet d'élargissement par puissance est pris en compte en ajoutant à la largeur naturelle, la largeur supplémentaire due à la saturation (ici  $10$  MHz).

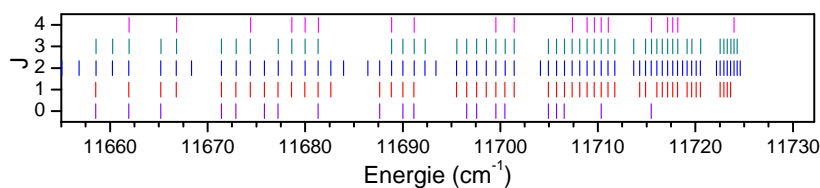
5. Une mesure par temps de vol des atomes, par imagerie du nuage, donnerait une mesure plus précise de la température atomique, ou pour la mesure de la température des molécules, un temps de vol, mesuré sur le signal ionique des molécules peut être fait également comme dans la thèse [Drag, 2000] p.260



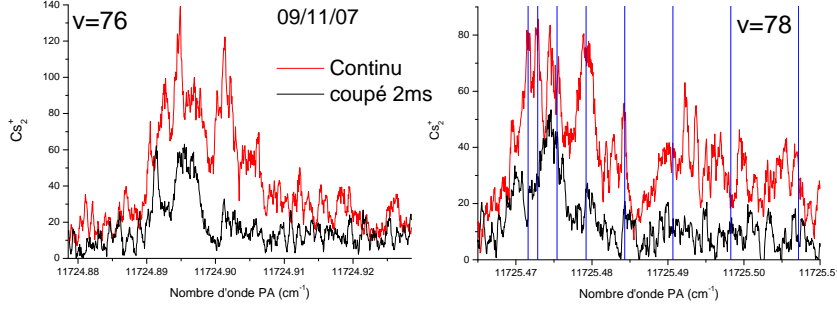
**FIGURE 3.4** – Ajustement du profil des raies de photoassociation ( $0_g^-, v = 4, J = 1$ ), les lasers du MOT en continu (à gauche) et coupés pendant 2 ms (à droite).

dans certains cas à voir une série rotationnelle, comme pour le niveau  $v = 78$  (fig 3.6). Les structures observées, ne sont pas comprises, elles sont complexes, et font intervenir de nombreux couplages. Les progressions rotationnelles trouvées pour des niveaux si proches de la limite de dissociation ne sont donc pas vraiment fiables.

On peut souligner que les deux niveaux supplémentaires (que l'on note  $v = -2$  et  $-1$ ) prédits pour la progression vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ , dans l'article [Bouloufa et al., 2007], n'ont toujours pas été observés. Pour le niveau  $v = -2$  l'amplitude prédite est très faible, il n'est donc pas étonnant de ne pas le détecter. Pour le niveau  $v = -1$  l'amplitude attendue est du même ordre de grandeur que pour la raie  $v = 0$  (environ quatre fois plus faible), elle serait normalement détectable si le rapport signal sur bruit pouvait être amélioré. Dans tous les cas, les calculs pour la modélisation du potentiel, avec ces nouvelles mesures, permettront de confirmer la nécessité ou non de l'ajout de ces deux niveaux.



**FIGURE 3.5** – Pointé des 75 premiers niveaux vibrationnels (et les 5 premiers rotationnels) de l'état  $0_g^-$  lorsque les lasers du piège sont coupés. Les valeurs mesurées sont reportées dans l'annexe A.



**FIGURE 3.6** – Spectre de photoassociation des niveaux  $v = 76$  et  $v = 78$  de l'état  $0_g^-$ . Pour  $v = 78$ , en *bleu* une tentative d'assignation des différents niveaux rotationnels, donnant une constante  $B_v = 19$  MHz

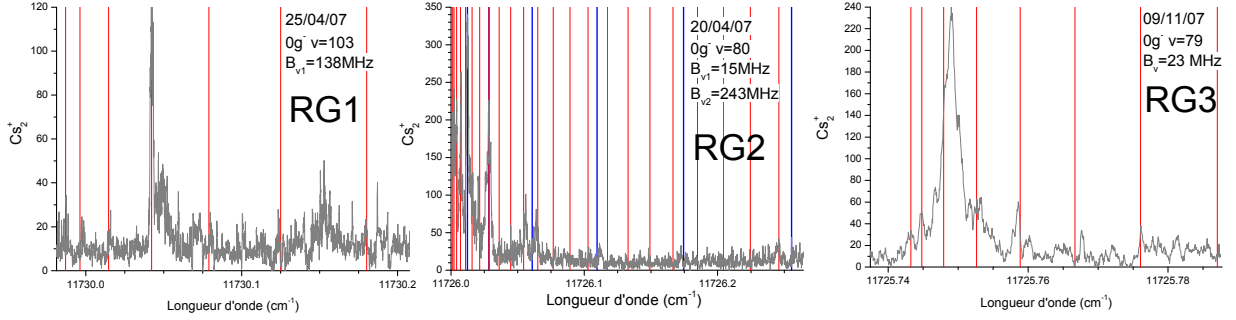
## 3.2 Raies géantes

Lors de la spectroscopie des niveaux de l'état  $0_g^-$  trois raies présentent un signal particulièrement important. Elles sont appelées "Raies géantes" et référencées par un numéro en partant de la limite de dissociation (la  $RG1$  est à  $-2.1$   $\text{cm}^{-1}$  de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ , la  $RG2$  est à  $-6.1$   $\text{cm}^{-1}$  et la  $RG3$  est à  $-6.4$   $\text{cm}^{-1}$ ). Ces raies ne suivent pas exactement la série vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ . Elles sont très intéressantes, d'une part, elles permettent de créer efficacement un grand nombre de molécules, et d'autre part, les mécanismes de formation de ces raies sont un sujet d'étude en soit. Dans la thèse de Mihaela [Vatasescu, 1999], l'hypothèse est que les deux premières raies sont le résultat d'un couplage tunnel entre un puits interne et le puits externe qui permet de peupler des niveaux des potentiels internes et ainsi d'augmenter la présence à courte distance internucléaire. Pour la  $RG1$  le couplage se ferait directement avec le puits interne de l'état  $0_g^-$  ( $6s + 6p_{3/2}$ ), alors que pour la  $RG2$  il se ferait avec l'état  $0_g^-$  ( $6s + 5d_{3/2}$ ). Pour la troisième raie, aucune explication n'a encore été donnée, et seulement une hypothèse d'une possible photoassociation à deux photons, vers des états aux limites  $6p + 6p$ , a été proposée. Dans cette partie, par l'étude des spectres de photoassociation et de détection de ces raies, je vais tenter de donner une nouvelle interprétation des mécanismes de formation de ces raies.

### 3.2.1 Spectres de photoassociation

Pour les trois raies géantes, on effectue une étude précise, en balayant le laser de photoassociation. On observe des structures rotationnelles pour la première et la deuxième raies correspondant à un point d'équilibre assez interne, alors que pour la troisième on observe une série rotationnelle typique du puits externe. Lorsque l'on regarde plus en détail, on trouve pour la  $RG2$ , une deuxième série rotationnelle, correspondant également au puits externe. Les distances d'équilibre sont déterminées avec la constante rotationnelle :  $R_e = \sqrt{\frac{h}{8\pi^2\mu B_v}}$  avec  $R_e$  en mètre (il suffit de diviser par  $a_0$  pour l'obtenir en unité atomique)  $B_v$  en Hertz et  $\mu$ , la masse réduite, en kilogramme.

$RG1$  : ( $v = 103$ )  $B_v = 138$  MHz donnant une distance d'équilibre  $R_e = 14.0 a_0$ , correspondant à la position de la "bosse" du double puits.



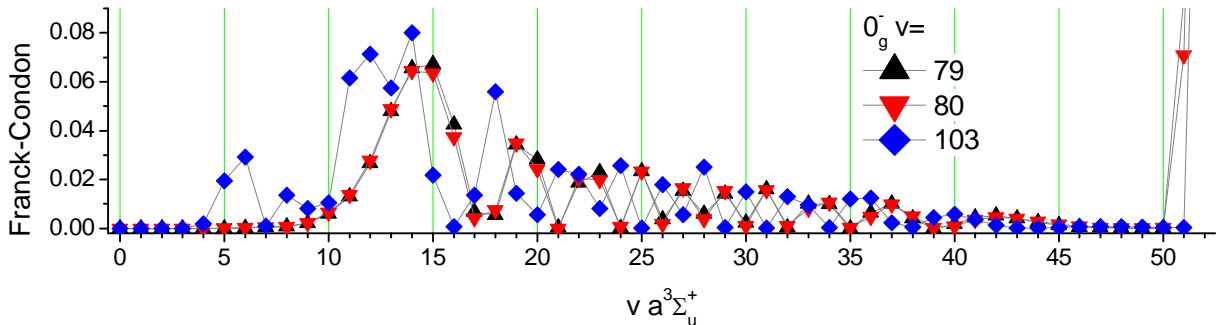
**FIGURE 3.7** – Spectre de photoassociation des trois raies géantes (détection à 718nm). Les lignes verticales représentant les différentes progressions rotationnelles observées.

$RG2$  : ( $v = 80$ )  $B_v = 243$  MHz -  $R_e = 10.6 a_0$  correspondant au puits interne, et  $B'_v = 20$  MHz -  $R_e = 36.9 a_0$  correspondant au puits externe

$RG3$  : ( $v = 79$ )  $B_v = 23$  MHz -  $R_e = 34.4 a_0$  correspondant au puits externe

### 3.2.2 Molécules formées à partir des raies géantes

En balayant le laser de détection, le laser de photoassociation étant fixe, on réalise la spectroscopie des niveaux de l'état intermédiaire pour l'ionisation dans le mécanisme REMPI. On mesure en fait les fréquences de transition entre les niveaux peuplés dans l'état triplet via la photoassociation et les niveaux résonant dans le mécanisme REMPI. On peut ainsi, en étudiant ces spectres, trouver la population dans les différents niveaux peuplés après la photoassociation sur les différentes raies géantes. Ces distributions de population donnent de nouveaux indices sur l'origine de ces raies. Pour étudier les spectres de détection, j'ai utilisé les facteurs de Franck-Condon entre l'état  $0_g^-$  et l'état triplet ( $a^3\Sigma_u^+$ ), calculés par Nadia Bouloufa, sans considérer les couplages tunnels entre les deux puits de l'état  $0_g^-$ . Ces facteurs (fig.3.8), indiquent que principalement les tous derniers niveaux de l'état triplet ( $v$  grand) sont peuplés, mais également une distribution de niveaux de  $v$  plus faible, autour de  $v = 11 - 19$ .



**FIGURE 3.8** – Facteurs de Franck-Condon pour les trois niveaux vibrationnels du puits externe du  $0_g^-$  correspondant aux raies géantes, avec le triplet. La figure est coupée (verticalement) pour les derniers niveaux (51-52).

### 3.2.2.a Utilisation de la détection "standard"

En reprenant l'ancienne détection dite "standard" (avec le colorant LDS722, voir 2.4.2.a), nous balayons la fréquence du laser de détection, avec le laser de photoassociation à résonance sur l'une des trois raies géantes.

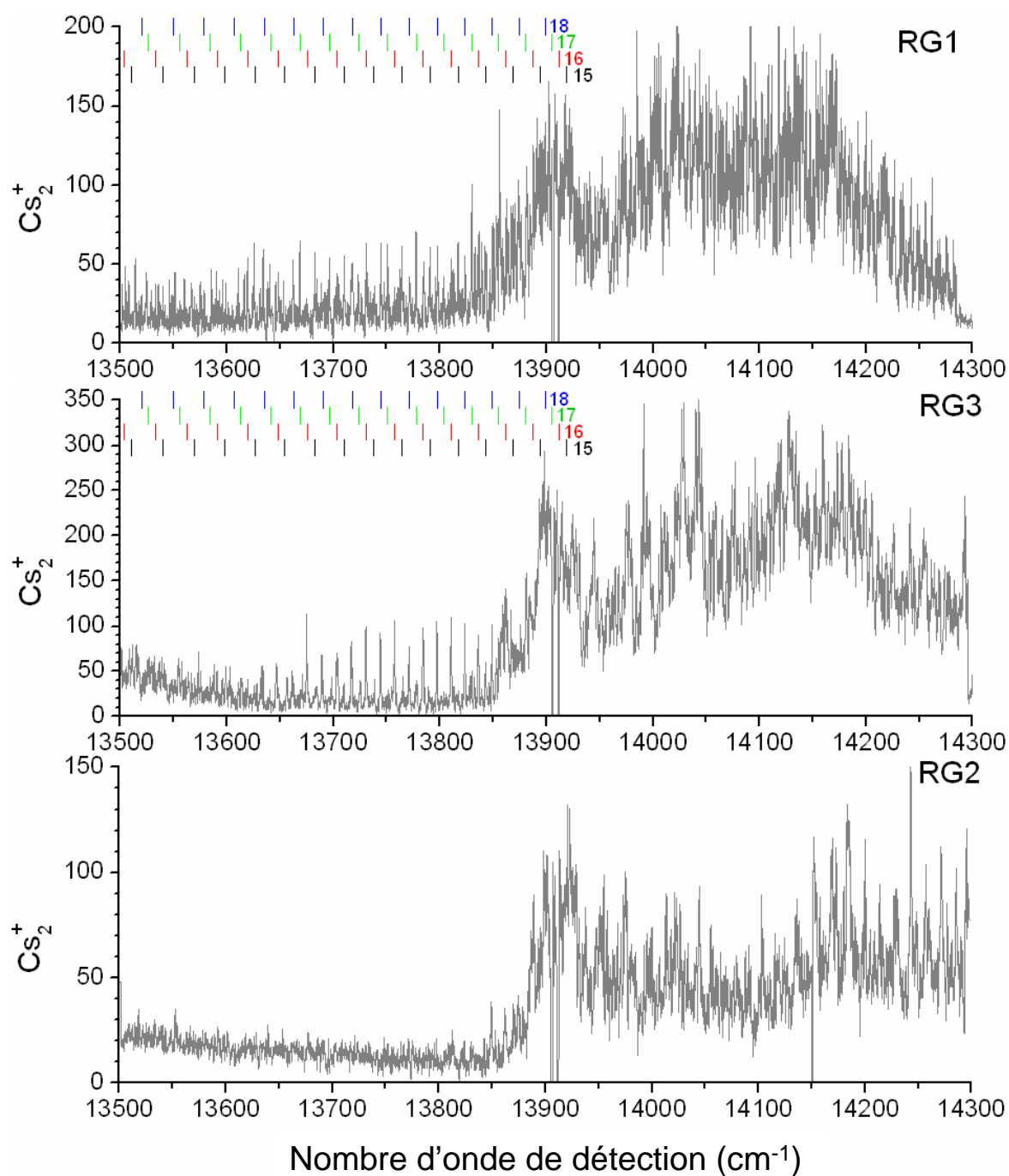
On voit sur la figure 3.9 que la RG2 est très différente des raies 1 et 3, contrairement à ce que pouvaient laisser croire les structures rotationnelles observées précédemment. L'analyse des transitions observées sur les spectres de détection, permet d'attribuer ces raies, et ainsi de connaître une partie de la population créée par photoassociation sur ces deux raies (1 et 3) :

RG1 : On observe deux distributions :

- une première importante avec des niveaux  $v$  allant de 11 à 19. Les niveaux  $v = 15 - 18$  donnent un signal encore plus important (voir annexe B).
- Une distribution correspond aux niveaux proches de la limite de dissociation, dont la spectroscopie n'est pas connue, difficilement analysable car les transitions sont très proches en énergie.

RG3 : Comme pour la RG1, on observe des niveaux proches de la limite de dissociation, et des niveaux entre  $v = 11 - 19$

Ces résultats sont en bon accord avec le calcul des facteurs de Franck-Condon entre les niveaux du  $0_g^-$  ( $v = 103$  et  $79$ ) avec les niveaux du triplet ( $a^3\Sigma_u^+$ ) (figure 3.2.2.a). Nous pouvons à partir de ces spectres reconstruire une partie du potentiel triplet (entre  $v = 11 - 19$ ), et également du niveau intermédiaire de l'ionisation REMPI ( $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$ ), par contre la résolution n'est pas très bonne (environ  $0.5 \text{ cm}^{-1}$  -  $15 \text{ GHz}$ ). Pour attribuer les différentes transitions, il a été nécessaire de décaler le spectre théorique de  $215 \text{ cm}^{-1}$  pour redonner les bonnes positions. Nous avons donc redéfini la position (en énergie) de ce potentiel ( $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$ ) qui n'était pas bien connue. Et à partir de ce résultat et de la position des différentes transitions observées, le potentiel théorique peut être maintenant affiné.



**FIGURE 3.9** – Spectre de détection pour les trois raies géantes. Sur les raies 1 et 3 la plupart des transitions sont attribuées à partir des positions calculées théoriquement. Sur la figure sont représentées les transitions (les plus significatives) partant des niveaux  $v = 15 - 18$  de l'état triplet. Pour la raie 2 (en bas) le spectre est très différent, et les niveaux peuplés ne sont pas déterminés. Des détails sont donnés dans l'annexe B. Pour la partie à droite du spectres (à partir de  $\sim 13900 \text{ cm}^{-1}$ ) plusieurs chemins d'ionisation, par différents potentiels, sont possibles, ce qui augmente fortement le nombre de transitions possibles. L'analyse n'a donc pas encore été réalisée, mais nous observons tout de même que les raies 1 et 3 sont très similaires à l'inverse de la raie 2 qui ne présente pas les même structures.



### 3.2.2.b Utilisation de la détection "DCM"

Pour compléter l'étude sur les raies géantes, nous avons utilisé une autre détection (colorant DCM), passant par l'état  $0_g^-(6s + 7s)$ , voir la partie 2.4.2.b. Le signal obtenu avec cette spectroscopie est très propre (fig. 3.10), comme à cette longueur d'onde ( $\sim 16\,000\text{cm}^{-1}$ ) seules les molécules dans des niveaux assez profonds semblent être ionisées, ce qui enlève ainsi tout le signal de fond, créé par les molécules dans des niveaux très proches de la limite de dissociation, formées par le processus de photoassociation, mais aussi par les lasers du piège. De plus, le signal mesuré a une grande amplitude (environ deux fois plus qu'avec la détection précédente) i.e. l'efficacité de détection (facteurs de Franck-Condon) pour les transitions considérées ici est très bonne.

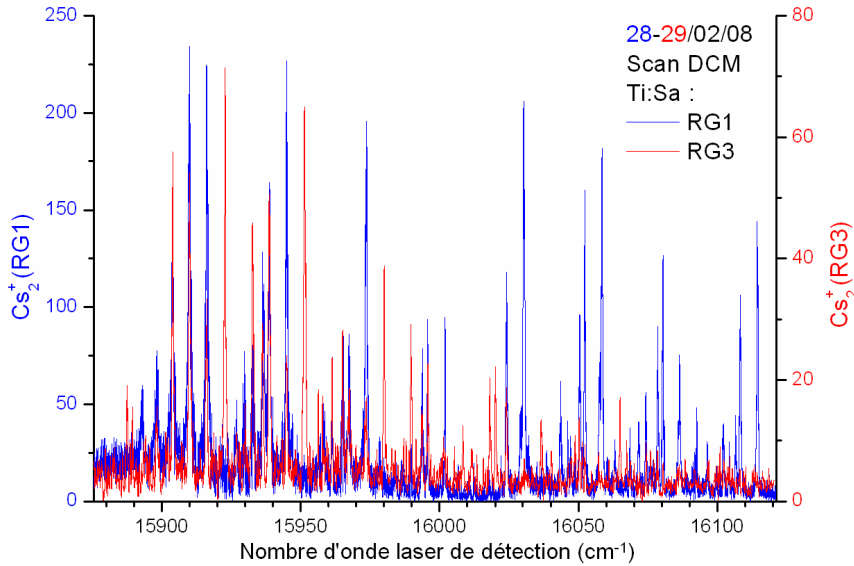
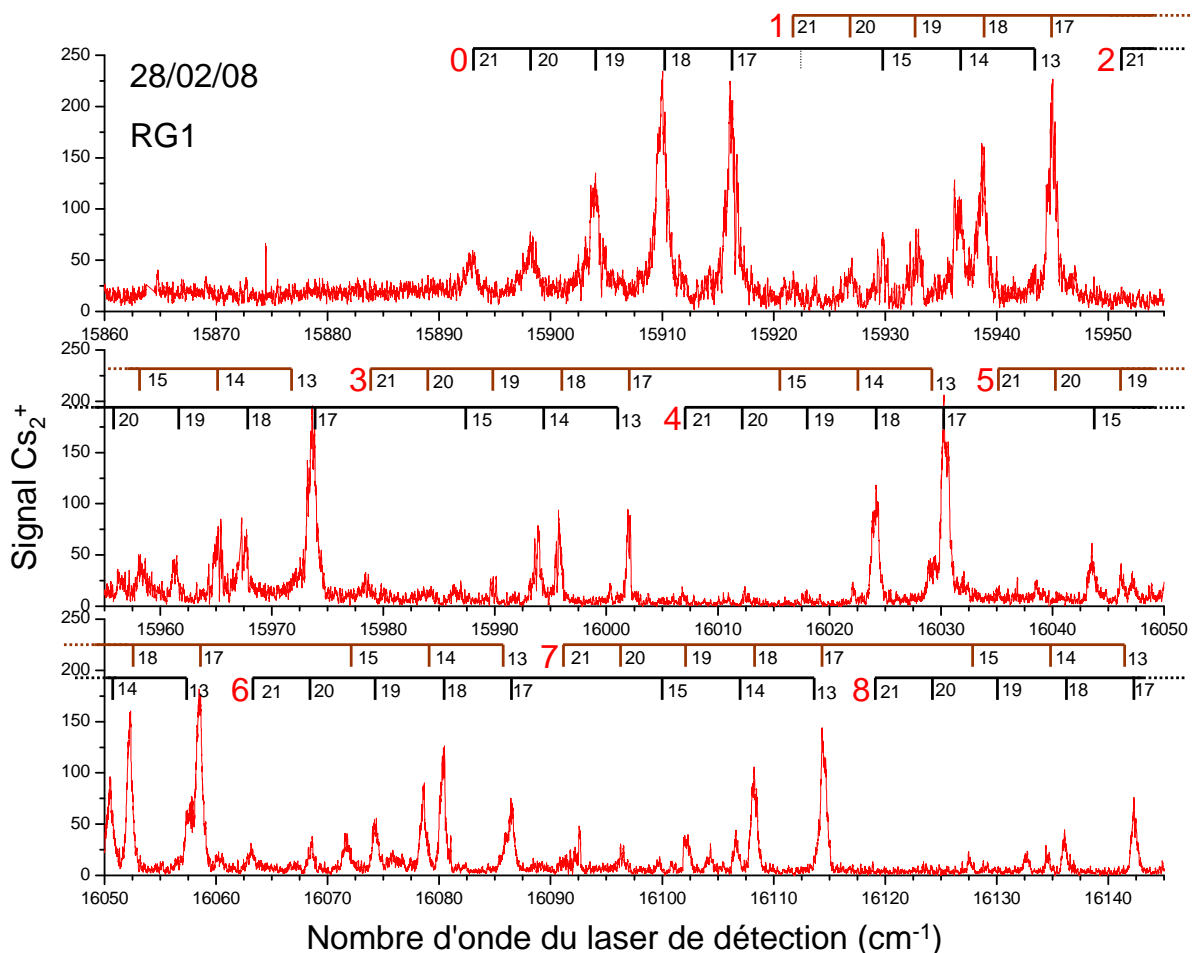


FIGURE 3.10 – Spectre de détection - Comparaison entre la photoassociation sur la *RG1* et *RG3*.

A partir de cette spectroscopie, visible sur la figure 3.10, j'ai attribué, comme pour l'étude précédente, les différents niveaux peuplés lorsque le laser de photoassociation est sur la raie géante 1 ou 3. Pour la raie géante 2, nous n'avons pas observé de signal. Je ne retrouve pas exactement les mêmes populations qu'avec la spectroscopie précédente. Les facteurs de Franck-Condon pour la première étape de détection ( $a^3\Sigma_u^+ \rightarrow 0_g^-(6s + 7s)$ ) ne sont pas connus, mais dans l'ensemble les deux résultats sont cohérents avec les populations attendues par la photoassociation sur ces deux raies géantes (fig. 3.8). Il reste quelques raies non attribuées dans les deux spectres, mais toutes les raies principales sont bien comprises, et sont données pour la RG1 dans la figure 3.11 et la table 3.1.



**FIGURE 3.11** – Spectre de détection avec du colorant DCM - Photoassociation sur la RG1. Les différentes positions, pointées, des transitions de détection sont représentées. Les valeurs en rouge (0,1,...,8) pour les niveaux vibrationnels de l'état  $0_g^-(6s + 7s)$  et en noir (21,20,...,13) pour ceux du  $a^3\Sigma_u^+$

$v_a$	$v_{0_g^-} = 0$	$v_{0_g^-} = 1$	$v_{0_g^-} = 2$	$v_{0_g^-} = 3$	$v_{0_g^-} = 4$	$v_{0_g^-} = 5$	$v_{0_g^-} = 6$	$v_{0_g^-} = 7$	$v_{0_g^-} = 8$
13	15943.4	15972.2	16029.1	16057.7	16085.6	16113.7	16141.5	–	–
14	15936.2	15965.2	15993.7	16022.1	16050.5	16078.5	16106.7	16134.5	–
15	15929.4	15958.3	15986.8	–	16043.5	16071.8	16099.7	16127.6	–
16	–	–	–	–	–	–	–	–	–
17	15916.2	15945.1	15973.6	16002.1	16030.4	16058.5	16086.5	16114.5	16142.4
18	15909.9	15938.9	15967.5	15995.7	16024.3	16052.2	16080.4	16108.2	16136.1
19	15903.8	15933.0	15961.3	15989.9	16018.2	16046.3	16074.3	16102.4	16130.2
20	15898.4	15927.1	15956.1	15984.1	16012.5	16040.5	16068.6	16096.6	16124.5
21	15893.0	15921.6	–	15978.7	16007.0	16035.2	16063.1	16091.3	–

**TABLE 3.1** – Transitions pointées  $v_{a^3\Sigma_u^+} \rightarrow v_{0_g^-}$  ( $6s + 7s$ ) (en  $\text{cm}^{-1}$ )

**Potentiel  $0_g^-(6s + 7s)$**  En résultat supplémentaire, donné par cette étude, j'ai pu déterminer la position des 9 premiers niveaux de l'état  $0_g^-$  à la limite asymptotique ( $6s+7s$ ). Je suppose que ce sont les premiers niveaux de ce potentiel, car pour des énergies plus faibles, aucune transition n'est visible (figure 3.11). Les positions sont déterminées par rapport aux positions des niveaux vibrationnels dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$  et donc une première incertitude provient directement des positions de ces niveaux servant de référence<sup>6</sup>. Une autre incertitude, provient de la largeur du laser et d'une saturation par puissance, cette erreur est de l'ordre de  $0.5\text{ cm}^{-1}$ . Pour ces 9 premiers niveaux, on observe que l'écart entre ces niveaux est très régulier<sup>7</sup>, le fond du potentiel de cet état est donc très harmonique. Je reporte dans le tableau 3.2 les positions de ces 9 niveaux, par rapport à la limite de dissociation  $6s + 6s$ .

$v_{0_g^-} = 0$	$v_{0_g^-} = 1$	$v_{0_g^-} = 2$	$v_{0_g^-} = 3$	$v_{0_g^-} = 4$	$v_{0_g^-} = 5$	$v_{0_g^-} = 6$	$v_{0_g^-} = 7$	$v_{0_g^-} = 8$
15822.1	15851.0	15879.5	15908.0	15936.3	15964.4	15992.5	16020.4	16048.4

**TABLE 3.2** – Energies en  $\text{cm}^{-1}$  des 9 premiers niveaux vibrationnels de l'état  $0_g^-(6s+7s)$  moyennées d'après le tableau 3.1 avec une incertitude de l'ordre de  $0.5\text{ cm}^{-1}$

### 3.2.3 Mécanismes possibles pour la formation des raies géantes

Dans l'article [Vatasescu et al., 2006] et la thèse [Vatasescu, 1999] les mécanismes proposés, en s'appuyant sur les séries rotationnelles observées et sur le calcul des couplages tunnel, sont pour la formation des raies géantes :

RG1 : Un couplage tunnel avec le puits interne de l'état  $0_g^-$

RG2 : un couplage tunnel mais avec l'état  $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$  (cf. fig.3.12)

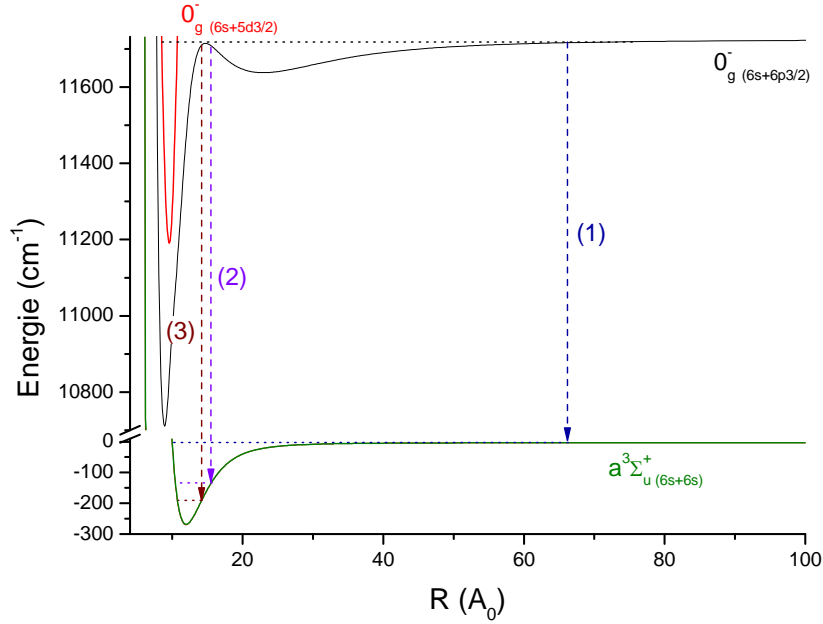
RG3 : Aucune explication...

Avec les spectres d'ionisation, en passant par l'état  $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$  (détection "LDS722") ou par  $0_g^-(6s + 7s)$  ("DCM"), nous avons vu que les raies géantes 1 et 3 forment à peu près les même niveaux vibrationnels, alors que pour la deuxième raie (RG2) ils sont complètement différents. Cette observation est en contradiction avec l'explication précédente, qui propose un mécanisme similaire pour les deux premières raies géantes. Avec ces nouvelles informations, je proposerais d'inverser l'interprétation des raies 2 et 3, c'est à dire, que la RG3 aurait pour origine le couplage tunnel avec l'état  $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$  alors que la RG2 ne serait plus expliquée...

Le couplage tunnel entre deux potentiels est possible si un niveau dans le puits externe est en coïncidence avec un niveau du deuxième puits (plus interne). Que ce soit pour la RG1 ou la RG3, les niveaux vibrationnels observés dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$ , sont peuplés suivant les facteurs de Franck-Condon calculés (fig 3.8). Lorsque le laser de photoassociation est

6. Il devrait bientôt paraître de nouvelles valeurs pour la spectroscopie de l'état  $a^3\Sigma_u^+$ , des mesures précises ont été faites par les groupes de A. Marjatta LYYRA à Philadelphia et Li Li à Beijing.

7. Un ajustement linéaire de la position des niveaux donne une pente de  $28.3\text{ cm}^{-1}$ , avec un coefficient de régression  $R^2 = 0.99997$



**FIGURE 3.12** – Potentiels intervenant dans la formation des raies géantes 1 et 3. Les flèches pointillées représentent l'émission spontanée : (1) à grande distance, formant des molécules de grande élancement, (2) sur le bord interne du puits externe, formant des niveaux plus profonds ( $\sim v_a = 10 - 20$ ), et (3) sur le puits interne, formant des molécules encore plus profondes.

sur la raie  $v = 103$  du  $0_g^-$  les mêmes niveaux vibrationnels que pour la RG1 sont peuplés, mais avec une amplitude beaucoup plus faible. On peut donc dire que le couplage tunnel aurait ici comme effet principal de changer la fonction d'onde, en augmentant fortement la probabilité de présence dans le puits interne, favorisant la désexcitation à ce point, créant ainsi les molécules observées ( $v \approx 10 - 20$ ). De plus, les structures rotationnelles observées ne contredisent pas forcément cette nouvelle interprétation :

- pour la RG1, la constante rotationnelle mesurée donne un point d'équilibre à  $14 a_0$ , ce qui correspond à la position de la “bosse” du double puits. Le couplage tunnel mélangeant la fonction d'onde du puits externe avec celle du puits interne, il semble normal que la constante observée soit intermédiaire entre ces deux puits.
- Pour la RG3, nous n'observons pas de structure rotationnelle “géante”, mais qu'une seule raie isolée, la structure mesurée provient de la partie purement externe, correspondant au niveau  $v = 79$  du puits externe.

Pour comprendre ce point, il faut considérer le couplage tunnel entre le puits externe et l'état  $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$ . Or l'écart entre ces niveaux est assez important, et pour avoir un couplage tunnel il faut que le niveau du puits externe soit à une énergie très proche de celui du puits interne, une telle coïncidence n'est donc possible que pour un seul niveau ro-vibrationnel, ainsi une seule raie est observée. Pour la RG1, étant beaucoup plus proche du

8. Dans les raies géantes 1 et 3, la partie “géante” n'est pas exactement à la même fréquence que la raie du puits externe de l'état  $0_g^-$ , mais légèrement décalée. La RG1 est proche de la raie  $v = 103$  et la RG3 de  $v = 79$ . Pour la RG2, la structure est plus complexe, mais sa position est proche du niveau  $v = 80$ .

bord de la barrière de potentiel, le couplage tunnel peut être plus faible, et donc ne nécessite pas d'avoir deux niveaux parfaitement à la même énergie, permettant ainsi d'observer plusieurs niveaux (rotationnels).

Par contre, pour la RG2 nous ne comprenons pas vraiment pourquoi elle est si différente, pratiquement aucune molécule n'est détectée entre les niveaux  $v = 10 - 20$ . Il faut faire appel à un tout autre mécanisme pour expliquer le signal. Par exemple, on pourrait penser à une photoassociation à 2 photons vers un état doublement excité, en passant par la raie  $v = 80$  du  $0_g^-$ , qui se désexciterait vers l'état singulet ( $X^1\Sigma_g^+$ ) ou par une désexcitation à 2 photons vers l'état triplet ( $a^3\Sigma - u^+$ ). Nous avons tenté avec deux lasers indépendants de voir un tel effet à deux photons, mais nous n'avons vu aucun résultat probant<sup>9</sup>. Pour le moment, nous ne pouvons pas conclure, et des expériences supplémentaires sont nécessaires, comme par exemple, de refaire le test avec deux lasers, et de continuer l'étude des spectres d'ionisation.

---

9. Nous avons utilisé une diode DFB comme deuxième laser, en plus du Ti:Sa, mais le mode spatial de cette diode ne coïncidait pas très bien avec celui du Ti:Sa, et donc le recouvrement n'était pas parfait, limitant la zone où 2 photons pouvaient être absorbés en même temps. De plus la puissance disponible était plus faible que celle du Ti:Sa (< 100 mW) et la stabilité de la diode était très mauvaise. Tous ces points nous empêchent de conclure clairement sur l'existence ou non de raies à deux photons.

### 3.3 Conclusion

Dans ce chapitre, sont résumées différentes études de spectroscopie sur des molécules de grande élongation. Nous nous sommes principalement focalisés sur l'étude du potentiel de l'état  $0_g^-$  et de ses trois raies (*RG1, 2 et 3*) très spécifiques donnant un signal "géant". Nous avons refait la spectroscopie précise (à 15 MHz) des niveaux ro-vibrationnels de ce potentiel. L'étude théorique, afin de reconstruire le plus fidèlement possible ce potentiel, est en cours. La résolution, plus fine d'un ordre de grandeur par rapport à la spectroscopie précédente, demande d'ajouter beaucoup d'effets, comme des couplages avec d'autres potentiels, hyperfins, spin-orbite... qui avaient pu être négligés jusqu'à maintenant, ce qui rend l'étude beaucoup plus complexe. Cette étude est intéressante car elle devrait permettre de déterminer très précisément le coefficient  $C_3$ , et de remonter au temps de vie de l'état atomique  $6p_{3/2}$ , ce qui peut avoir, par exemple, des applications dans des expériences de violation de la parité [Jahier, 2001].

Un autre point de cette étude a été le développement de la détection des molécules formées par la photoassociation, suivie d'une émission spontanée vers l'état fondamental triplet. Lors de ces études, nous avons affiné la compréhension du mécanisme d'ionisation à deux photons (REMPI). Par différents processus REMPI nous avons déterminé les différents niveaux vibrationnels formés dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$  par la photoassociation sur les raies géantes. Ainsi, une nouvelle interprétation de ces raies a été proposée. Une raie reste non comprise (*RG2*) et une étude avec deux lasers de photoassociation permettrait sûrement de conclure s'il s'agit bien d'un processus à deux photons comme nous le supposons.

La nouvelle détection que nous avons mise en place, a également permis de donner des valeurs beaucoup plus précises des niveaux du fond du puits de potentiel de l'état  $0_g^-(6s + 7s)$ , inconnus expérimentalement jusqu'à maintenant. Ces études de la ionisation des niveaux de l'état triplet m'ont permis également de bien comprendre les différents principes (expérimentales et théoriques) de la détection par ionisation à deux photons, et ainsi de pouvoir l'étendre pour les études de l'état singulet qui suivront.



# Chapitre 4

## Formation de molécules dans l'état singulet $X^1\Sigma_g^+$

L'objectif principal de ma thèse était de former des molécules dans l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) dans des niveaux vibrationnels avec le minimum de vibration et si possible, sans vibration ( $v = 0$ ). La principale difficulté est de coupler une photoassociation à grande distance avec une désexcitation à courte distance, permettant ainsi d'avoir des taux de photoassociation assez élevés et de former efficacement des molécules avec peu de vibration, c'est-à-dire dans les premiers niveaux de vibration ( $v = 0, 1, 2, 3\dots$ ). Or il s'avère compliqué de trouver un chemin favorable répondant à ces deux critères. Il faut donc faire intervenir des mécanismes de formation complexes. Avant notre travail, seulement deux groupes avaient réalisés des molécules dans l'état fondamental sans vibration, mais conduisant à peu de molécules formées. Le premier en utilisant une photoassociation à deux photons de deux lasers différents a formé du  $K_2$  [Nikolov et al., 2000] (et partie 6.1.1 p. 105) et le second en réexcitant, avec un deuxième laser, des molécules précédemment formées par photoassociation de  $RbCs$  [Sage et al., 2005] (et partie 6.1.2 p. 107).

Au cours de cette thèse, notre objectif a été de rechercher de nouveaux mécanismes de formation de molécules froides répondant aux critères ci-dessus. Pour cela, nous avons cherché directement sur les courbes de potentiels "avec les mains" les chemins semblant être favorables. Avec cette recherche, de nombreux chemins sont apparus comme réalistes. Nous les avons testés expérimentalement quand cela était possible. Les principales idées retenues étaient assez similaires aux deux articles précédemment cités. Par exemple, une photoassociation directe à deux photons, permettant d'atteindre des potentiels doublement excités pouvant se désexciter vers des niveaux vibrationnels profonds de l'état fondamental. Une autre idée était de créer des molécules dans des niveaux vibrationnels élevés de l'état singulet par photoassociation (déjà connue) puis de réexciter les molécules ainsi formées vers un état favorable se désexcitant vers des niveaux plus profonds.

Le point clef décrit dans cette partie a été la mise en place d'une nouvelle détection, permettant d'ioniser des molécules avec peu de vibration dans l'état fondamental singulet [Viteau et al., 2008]. De plus, comme les mécanismes que nous proposons étaient variés et inconnus, nous ne savions pas dans quels niveaux vibrationnels ils formeraient préférentiellement des molécules (si ils fonctionnaient...), et donc nous n'étions pas assurés de pouvoir



les détecter. Pour pallier à ce problème, nous avons mis en place une nouvelle détection, non sélective, permettant quelques soient les niveaux formés, de les détecter. A l'aide de cette nouvelle détection "large bande" nous avons réalisé de nombreuses spectroscopies, à la recherche de mécanismes formant des molécules avec peu de vibration. Au final, nous avons trouvé un chemin qui forme de manière efficace des molécules distribuées dans les tous premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental.

Dans ce chapitre est présenté les différents travaux de spectroscopie de photoassociation, utilisant la nouvelle détection "large bande", afin de trouver des mécanisme formant efficacement des molécules avec peu de vibration. Une fois que nous avons déterminé les positions précises permettant cette formation, nous avons déterminé, en utilisant une spectroscopie de détection REMPI connue, les niveaux vibrationnels peuplés dans l'état singulet. Le chapitre se termine par l'étude du nouveau mécanisme que nous avons ainsi mis en évidence.

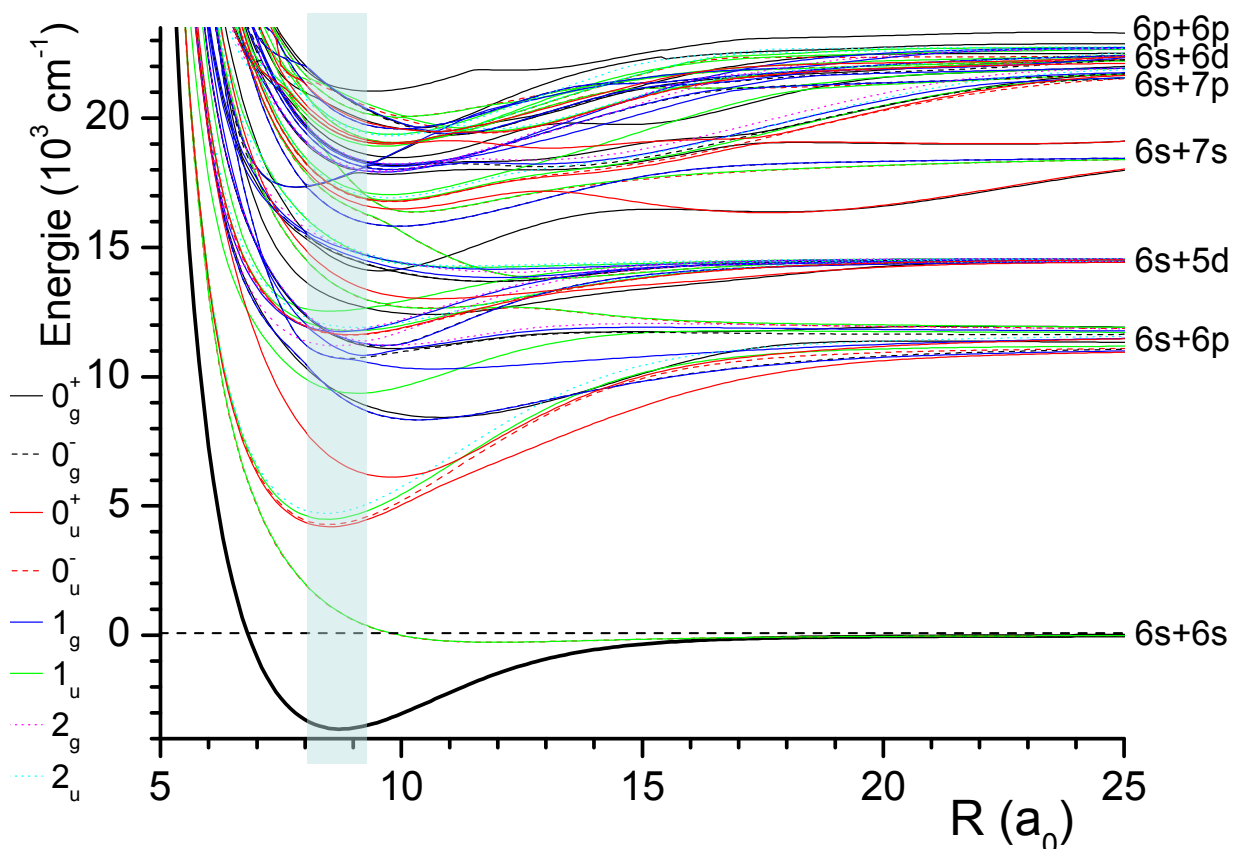


FIGURE 4.1 – Schéma des principaux potentiels du  $C_2$ . Le cadre bleu permet de visualiser la distance d'équilibre du potentiel fondamental.

## 4.1 Nouvelles raies dans l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ )

En utilisant la détection non sélective, avec un laser large spectralement (détaillée dans la partie 2.4.3.b) nous pouvons détecter pratiquement tous les niveaux en dessous de  $v = 75$  de l'état fondamental. En considérant le grand nombre de potentiels (fig.4.1) et leurs multiples couplages, nous espérons montrer l'existence de chemins formant des molécules dans cette zone de détection. Nous avons donc réalisé différentes spectroscopies de photoassociation, à un et deux lasers (le laser Ti:Sa + une diode laser DFB autour de 852 nm) afin de trouver un chemin formant des molécules profondes. Après de nombreux essais, il s'est avéré que le plus efficace était également le plus simple (expérimentalement). Avec simplement une photoassociation à un laser, proche de la limite de dissociation ( $6s + 6p_{3/2}$ ), nous formons un grand nombre de molécules dans des niveaux vibrationnels profonds ( $v = 1 - 9$ ).

Nous avons testé plusieurs idées de photoassociation à deux photons, en fixant le laser Ti:Sa à une position, et en balayant en fréquence une diode laser (diode DFB, balayée soit avec la température, soit avec le courant). Nous avons réalisé ces tests pour différentes position du Ti:Sa : sur la première et la troisième raies géantes (RG1 et RG3), sous la limite  $6s + 6p_{1/2}$ , en balayant autour de la limite  $6s + 6p_{3/2}$  la diode. Aucune de nos tentatives à deux lasers n'ont été concluantes. D'une part nous n'avons peut-être pas balayé les bonnes zones de fréquence qui auraient conduit à la formation de molécules dans l'état fondamental, et d'autre part, et principalement, nous utilisons une diode (DFB) qui n'avait certainement pas suffisamment de puissance ( $\sim 30$  mW utile). De plus, son mode spatial n'était pas très bien adapté par rapport au premier laser (Ti:Sa), i.e. le recouvrement spatial entre les deux faisceaux n'était pas optimal, réduisant la zone utile de travail, et donc le signal potentiel à deux photons. Nous nous sommes finalement restreints à des tests avec un seul laser (le laser Ti:Sa) et nous avons réalisé une spectroscopie pour diverses longueurs d'ondes.

### 4.1.1 Spectroscopies pour la recherche de mécanismes de formation de molécules froides

#### 4.1.1.a Avec la détection large bande

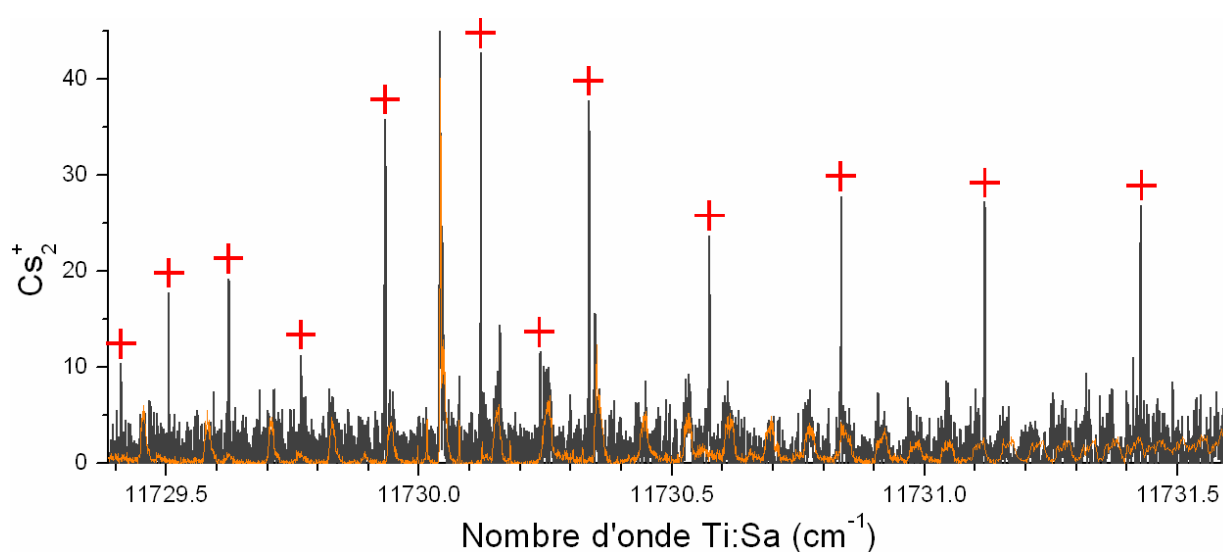
Comme déjà mentionné en introduction de ce chapitre, pour trouver des chemins de formation de molécules avec peu de vibration dans l'état fondamental singulet, nous avons réalisé une spectroscopie de photoassociation, en utilisant une détection "large bande". Nous avons pour cela mis en place une nouvelle détection, non sélective, en élargissant spectralement le laser d'ionisation (laser à colorant). Cette détection se fait via l'état intermédiaire  $B^1\Pi_u$  dont la spectroscopie est déjà connue [Diemer et al., 1989]. Pour chercher des chemins de formation de molécules, avec cette nouvelle détection, nous avons balayé en fréquence le laser de photoassociation (Ti:Sa) dans plusieurs zones :

- Proche de la limite de dissociation  $6s + 6p_{3/2}$  (entre -3 et 0  $\text{cm}^{-1}$ ), voir la figure 4.2. C'est dans cette partie que nous avons trouvé les signaux les plus importants, et dans la suite nous nous restreindrons à ces nouvelles raies.

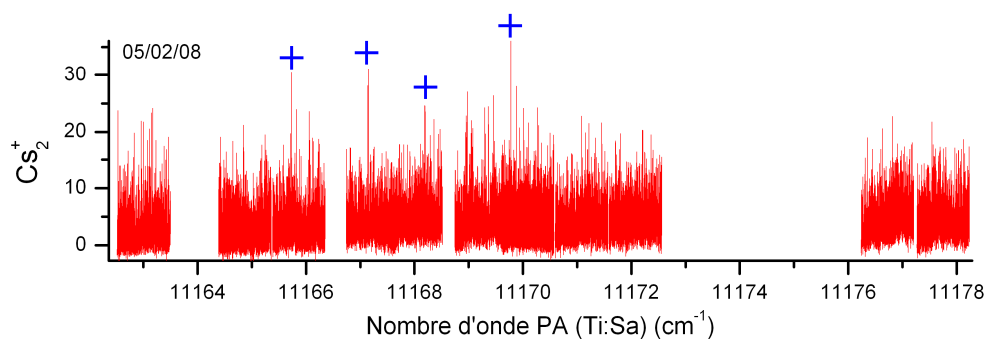
- Autour des raies géantes 2 et 3 (vers  $-6.5 \text{ cm}^{-1}$  de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ ).

- Autour des niveaux profonds de l'état  $0_g^-$  (vers  $-70\text{ cm}^{-1}$  de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ ). Dans ces zones, très peu de signal a été observé.

- Sous la limite  $6s + 6p_{1/2}$  (Figure 4.3) Des raies sont observées, mais de faible amplitude. Comme ces raies sont très fines spectralement, certaines n'ont peut-être pas été observées, car la résolution (le nombre de points) n'était pas suffisante. Une étude réalisée plus lentement serait nécessaire, mais comme nous avons un signal important sous la limite  $6s + 6p_{3/2}$  (première zone) nous n'avons pas continué à étudier dans cette zone (sous la limite  $6s + 6p_{1/2}$ ) et nous nous sommes focalisés sur les nouvelles raies les plus importantes, formant efficacement des molécules dans l'état singulet (voir figure 4.2).



**FIGURE 4.2** – Spectres de photoassociation. En gris avec la détection singulet large bande et en orange avec une détection triplet "standard" pour référence, l'amplitude a été redimensionnée pour la lecture - Les + pointent les nouvelles raies. (Spectre du 19/02/08)



**FIGURE 4.3** – Spectres de photoassociation en détection non sélective, sous la limite  $6s + 6p_{1/2}$ . Les raies observées sont très faibles et sortent tout juste du bruit de fond.

## 4.1.1.b Avec une détection sélective

Maintenant que les positions de nouvelles raies, formant des molécules dans des niveaux profond ( $v \leq 75$ ), ont été trouvées, nous pouvons analyser ces raies pour trouver quels niveaux sont peuplés. Pour cela, nous réalisons une spectroscopie d'ionisation avec un laser fin spectralement (REMPI), en gardant le laser de photoassociation fixe sur la nouvelle raie que l'on veut étudier. Avec cette détection sélective, nous pouvons analyser les spectres, et retrouver les populations vibrationnelles, comme dans la partie 3.1.3. Mais contrairement au chapitre 3 la spectroscopie est déjà connue depuis longtemps, puisque nous sommes dans le fond de l'état fondamental, point de départ de toutes les anciennes études spectroscopique réalisées en jet ou en cellule. Ainsi, l'attribution des raies des spectres d'ionisation est très simplifiée.

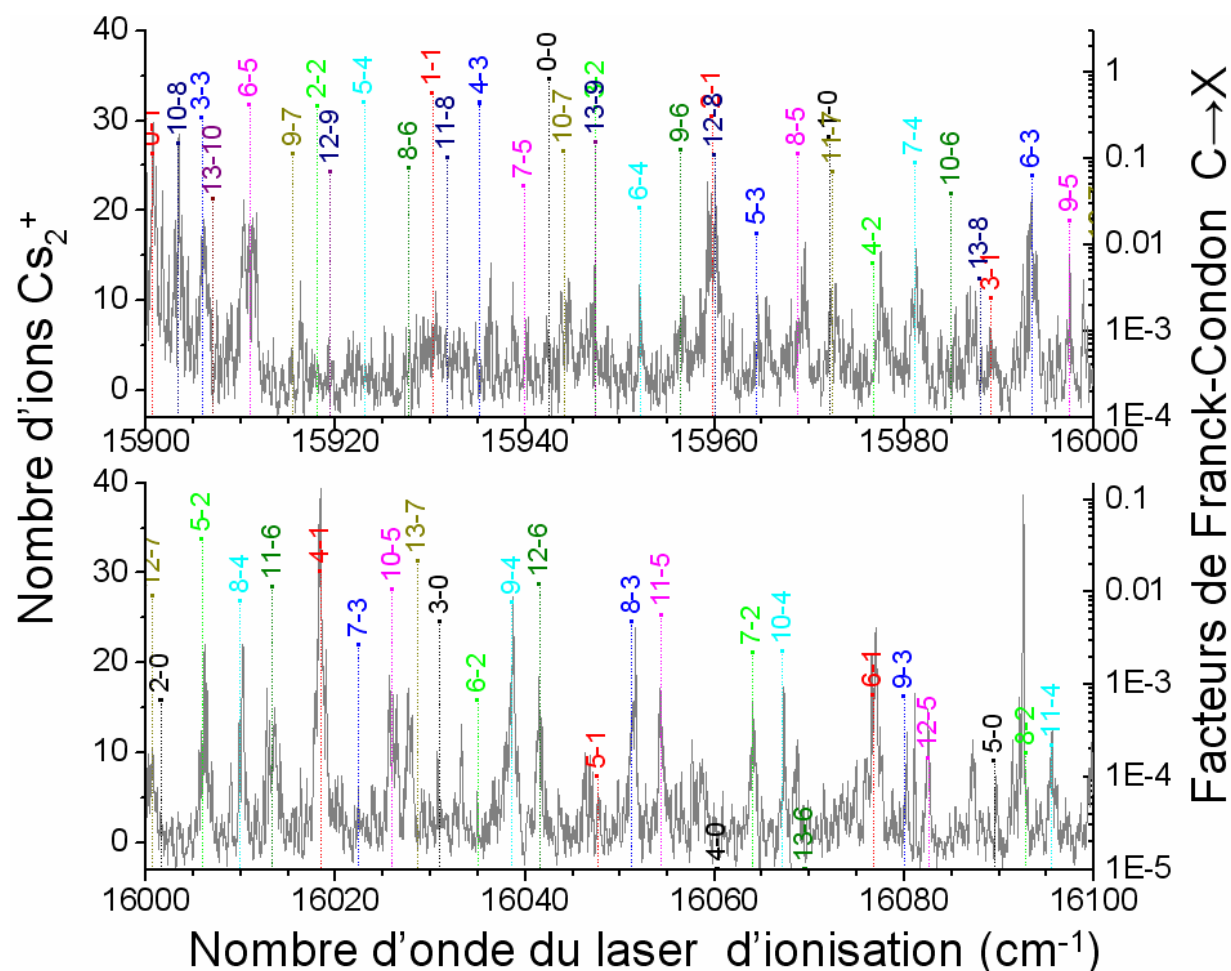


FIGURE 4.4 – Spectres de détection à travers l'état  $C^1\Pi_u$  avec le laser de photoassociation sur la nouvelle raie  $J = 8$  ( $11730.1245 \text{ cm}^{-1}$ ). La position et les facteurs de Franck-Condon de l'article [Raab et al., 1982] sont indiqués pour chaque transition  $v_C \rightarrow v_X$ .

Dans cette partie, nous utilisons une détection à travers l'état  $C^1\Pi_u$  avec la position des niveaux et les facteurs de Franck-Condon qui sont connus d'après l'article

[Raab et al., 1982] (voir les détails dans la partie 2.4.3.c p.54). De plus la spectroscopie des niveaux vibrationnels de l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) est bien connue expérimentalement [Weickenmeier et al., 1985]. Sur la figure 4.4 je montre un spectre de détection, la position et les facteurs de Franck-Condon des transitions connues. La plupart des raies sont attribuées simplement en superposant le spectre expérimental avec les positions prédites à partir de la spectroscopie connue. Nous trouvons que nous formons des molécules dans une distribution de niveaux entre  $v = 1 - 9$ , sans peupler le niveau  $v = 0$ . A partir des facteurs de Franck-Condon, nous devons pouvoir retrouver le nombre de molécules formées par niveaux vibrationnels. Pour un niveau vibrationnel ( $v_X$ ), l'amplitude des raies observées doit être proportionnelle aux facteurs de Franck-Condon correspondant. Le spectre présenté sur la figure 4.4 a été mesuré avec une puissance relativement faible du laser de détection. Nous pouvons comparer sur la figure 6.10 p.115 les spectres avec deux puissances du laser de détection. L'évolution de l'aire de certaines raies en fonction de la puissance du laser de détection n'est pas toujours bien comprise surtout lorsqu'une saturation est présente. Dans cette méthode de détection, la calibration en nombre de molécules détectées est complexe (voir partie 2.4), mais nous avons pu déterminer la répartition des populations en moyennant sur toutes les transitions observées dans le cas d'une faible puissance de détection (fig. 4.5).

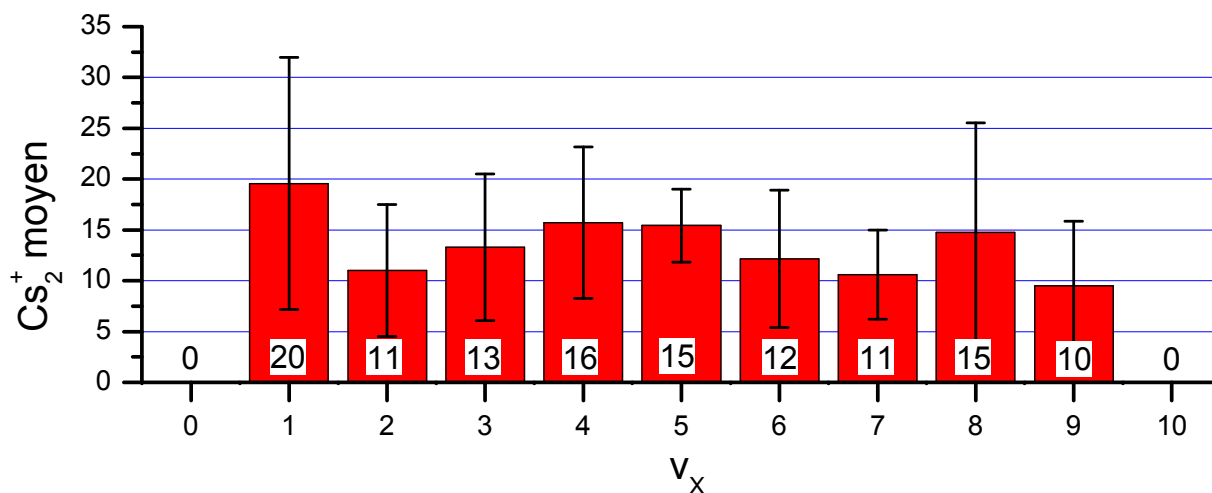
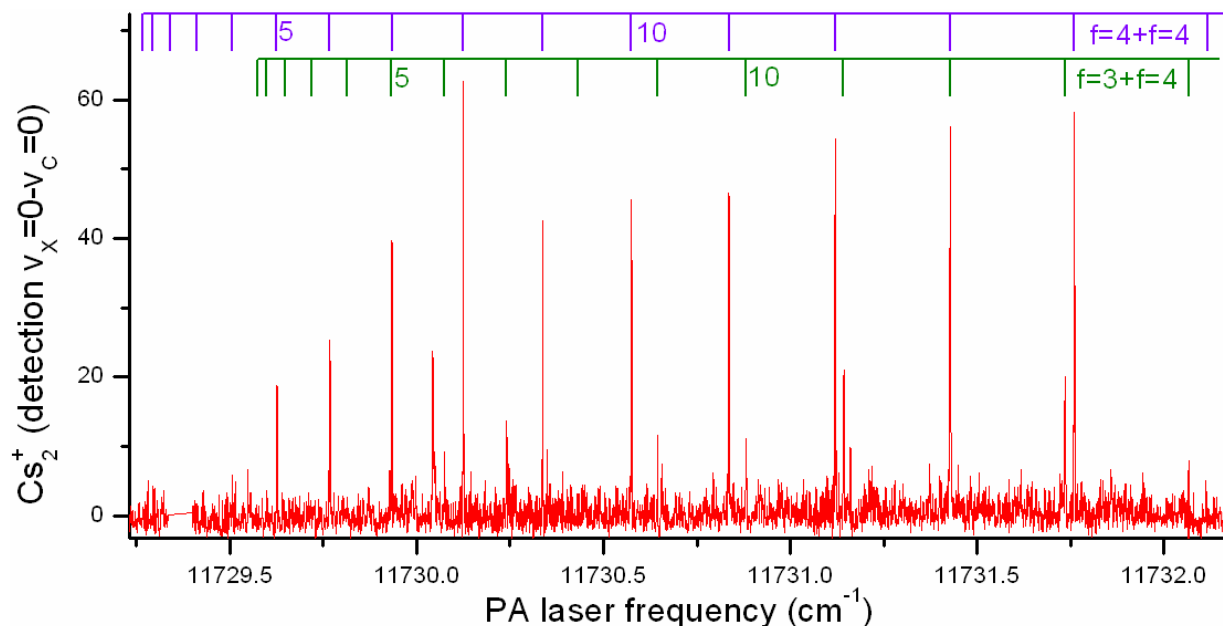


FIGURE 4.5 – Population détectée dans chaque niveau vibrationnel de l'état fondamental. Chaque valeur correspond à la moyenne du nombre d'ions détectés sur toutes les transitions observées de la fig. 4.4 (les valeurs indiquées ont été arrondies à l'unité). Les barres d'erreurs correspondent à la déviation standard.

### 4.1.2 Mécanisme de formation de molécules froides

Maintenant que nous avons trouvé de nouvelles raies correspondant à un nouveau mécanisme permettant de former des molécules avec très peu de vibration dans l'état fondamental, nous allons essayer de les comprendre. Pour cela, nous avons plusieurs informations à considérer, la plupart pouvant être extraites du spectre de photoassociation donné dans



**FIGURE 4.6** – Spectre de photoassociation avec une détection sélective du niveau  $v_x = 0$ . Pour simplifier le spectre, nous avons appliqué une séquence de refroidissement vibrationnel, permettant de redistribuer la population des différents niveaux vibrationnels vers le dernier (cf. chapitre 6). Les traits verticaux correspondent aux progressions rotationnelles mesurées, la série en  $\dots$  est la même série que la  $---$ , décalée de la structure hyperfine de l'état  $6s$  atomique (9.192 GHz)

la figure 4.6. Elles nous permettent de déterminer les potentiels possibles intervenant dans un tel mécanisme :

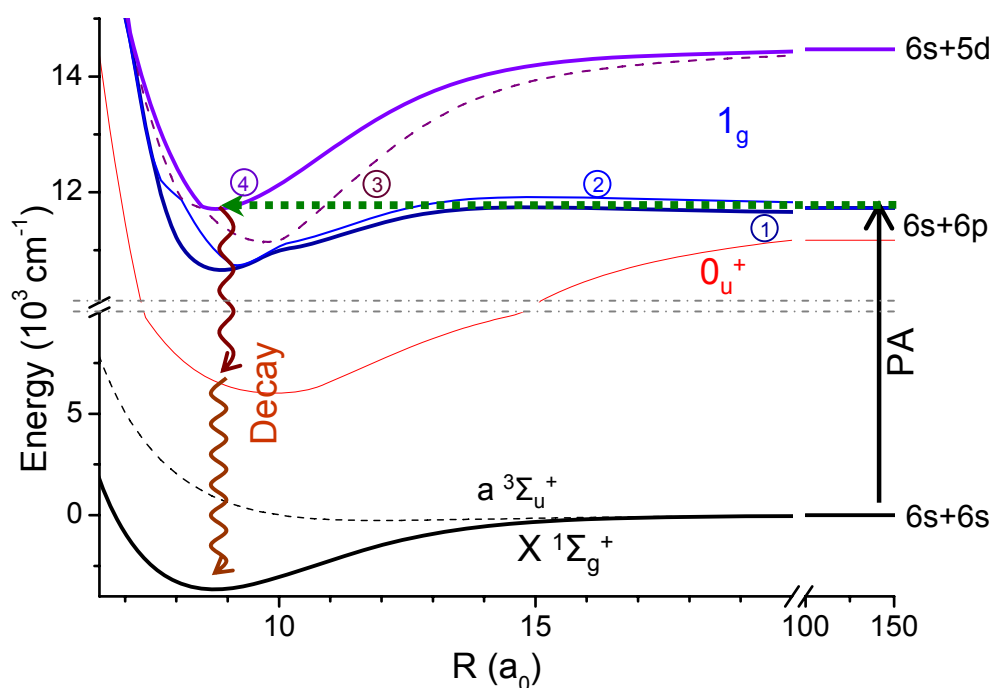
- La fréquence du laser de photoassociation est très proche de la limite de dissociation ( $6s + 6p_{3/2}$ ) (de  $-2.5$  à  $0 \text{ cm}^{-1}$ )
  - l'état que nous cherchons a donc des niveaux autour de cette limite ou autour de la limite doublement excitée ( $6p_{3/2} + 6p_{3/2}$ ) dans l'éventualité d'une excitation à deux photons identiques.
- Une série rotationnelle est observée ( $J = 5 - 14$ ). La constante rotationnelle correspondante ( $B_v = 0.01188(1) \text{ cm}^{-1}$ ) donne une position d'équilibre  $\overline{R}_e \equiv (2\mu B_v)^{-1/2} = 8.73 a_0$ 
  - Le niveau vibrationnel peuplé doit avoir la même position d'équilibre, ce qui correspond à des niveaux avec très peu de vibration.
- Une deuxième série rotationnelle est observée, décalée de la structure hyperfine de l'état  $6s$  atomique (9.192 GHz)<sup>1</sup>. Provenant d'une photoassociation avec deux atomes en  $F = 3$  et  $F = 4$ .
  - cela exclut les transitions à deux photons vers les états doublement excités, car dans le cas d'une photoassociation à deux photons, l'écart entre les deux séries devrait être divisé par deux. Une collision en  $F = 3 + 3$  suivit d'une photoassociation à deux photons donnerait également cet écart ( $2 \times \nu/2$ ) mais on observerait également les

1. La valeur de cette transition hyperfine,  $F = 3 - F = 4$ , dans l'état fondamental du césium,  $6s_{1/2}$  est, par définition de la seconde, fixée à 9 192 631 770 Hz

raies provenant des collisions en 3+4, et donc dans ce cas, trois séries.

Nous avons trouvé un seul état répondant à ces trois critères, c'est l'état  $1_g(6s + 5d_{3/2})$  (voir figure 4.7 et figure 4.1). Cet état a un point d'équilibre très proche de celui mesuré ( $\sim 8.7 a_0$ ) et le fond du puits est proche de la limite ( $6s + 6p_{3/2}$ ).<sup>2</sup> De plus aucun autre état ne possède ces caractéristiques.

Par contre, une photoassociation directe à si courte distance ( $8.73 a_0$ ) ne pourrait pas donner un signal aussi important, il faut donc faire appel à un mécanisme supplémentaire. En considérant les trois autres états  $1_g$  autour de cette énergie, une photoassociation sur l'état  $1_g(6s + 6p_{3/2})$  à grande distance peut, à l'aide de couplages internes, peupler l'état  $1_g(6s + 5d_{3/2})$ . Ce type de couplage, spin-orbite, ou autre, entre différents potentiels a déjà été observé dans le cas des deux états  $0_u^+(6s + 6p)$ , voir l'article [Dion et al., 2001]. Ensuite, pour la désexcitation, afin de respecter les règles de symétrie (g/u), nous devons considérer une désexcitation en cascade à deux photons, via l'état  $0_u^+(6s + 6p_{1/2})$ . L'étude théorique plus détaillée de tout le mécanisme est en cours, mais des premiers calculs de couplage avec les quatre potentiels  $1_g$  intervenant, montrent que ce mécanisme est tout à fait réaliste.



**FIGURE 4.7** – Schéma de potentiel moléculaire intervenant dans le mécanisme de formation de molécules dans les niveaux profonds. La photoassociation est réalisée sur le potentiels de l'état  $1_g(6s + 6p_{3/2})$  (1), par couplage interne avec les potentiels (2) et (3), l'état  $1_g(6s + 5d_{3/2})$  (4) est également peuplé. A partir de ce dernier, une désexcitation à deux photons, via l'état  $0_u^+$  permet de former des molécules dans les premiers niveaux vibrationnels de l'état  $X^1\Sigma_g^+$

2. Dans les courbes théoriques que nous avons à disposition (données par Nadia Bouloufa et Olivier Dulieu) il faut descendre d'environ  $200 \text{ cm}^{-1}$  le fond de ce puits, ce qui est tout à fait raisonnable.

Plusieurs points sont à noter :

- La série rotationnelle mesurée ne semble pas perturbée par le couplage, elle est très bien ajustée par la loi en  $B_v \cdot J(J+1) - D_v[J(J+1)]^2$  ( $B_v = 0.01188(1) \text{ cm}^{-1}$  et  $D_v = 4.7(3.1) \cdot 10^{-8} \text{ cm}^{-2}$  avec un coefficient d'ajustement  $R^2 = 1$ ).  
 → Les couplages internes sont faibles car ils ne perturbent pas les niveaux de l'état interne ( $1_g(6s + 5d_{3/2})$ ) (4). Dans les premiers calculs réalisés par Olivier Dulieu pour considérer ces couplages internes, la fonction d'onde de l'état où a lieu la photoassociation (potentiel (1) sur la figure 4.7) est partagée entre plusieurs potentiels, avec seulement 1% de composante appartenant au puits interne (4). Dans le puits externe ( $1_g(6s + 6p_{3/2})$ ) (4), où a lieu la photoassociation, proche de la limite  $6s + 6p$ , la densité de niveaux est très importante, et élargie par la structure hyperfine, et nous pouvons pratiquement considérer qu'ils forment un continuum. Ainsi lors du couplage entre les deux puits, il y a toujours un niveau du puits externe très proche (en énergie) d'un niveau du puits interne, et il y a donc un couplage résonant, permettant, même pour un couplage faible, d'obtenir un transfert important.
- Nous observons des niveaux rotationnels élevés (jusqu'à  $J = 14$ ). Or nous ne pouvons pas invoquer le même mécanisme que pour l'observation des moments de rotation jusqu'à  $J = 8$  dans les raies de photoassociation à travers l'état  $0_g^-(6s + 6p_{3/2})$  (voir 3.1.1 p.59), car nous avons vérifié que nous observons bien la même série rotationnelle dans le cas où les lasers du piège sont coupés avant la photoassociation.  
 → L'état  $1_g(6s + 6p_{3/2})$ , où a lieu la photoassociation, présente une grande structure hyperfine (de l'ordre du gigahertz, voir par exemple [Jones et al., 2006]). Le bon nombre quantique est donc le moment total :  $\vec{F} = \vec{J} + \vec{I}$ , avec pour le césium  $I = 2 \times 7/2 = 7$ . Par contre, au fond du potentiel  $1_g(6s + 5d_{3/2})$ , où le couplage a lieu, l'état est presque sans structure hyperfine, le moment cinétique moléculaire est donc le bon nombre quantique ( $J$ ). En photoassociant d'une paire d'atomes, initialement en  $J = 0, I = 7$ , vers le puits externe, le moment total est  $F = 7$ . Après couplage vers le puits interne nous avons toujours  $F = 7$  et comme  $\vec{J} = \vec{F} - \vec{I}$ , nous avons accès à des moments de rotation compris entre  $J = F - I$  et  $F + I$  i.e.  $J \in [0; 14]$ .
- De plus, l'amplitude des raies augmente (faiblement) avec la rotation (sauf pour  $J = 8$ ).  
 → Les raies de plus grande rotation sont les plus proches de la limite de dissociation, elles sont donc celles qui sont formées à plus grandes distances internucléaires, donc celles qui présentent les meilleurs taux de photoassociation.

Nous formons, à travers ce mécanisme, un très grand nombre de molécules (nous mesurons un taux, pour la distribution  $v_X < 10$  proche de  $10^6$  molécules par seconde.). Bien qu'élevé le taux est limité par l'émission spontanée à deux photons. En partant d'un niveau de l'état  $1_g(6s + 5d_{3/2})$  la désexcitation par émission spontanée a deux voies possible : soit à deux photons via l'état  $A0_u^+$  qui est celle qui nous intéresse, soit à un photon vers le continuum de l'état triplet ( $a^3\Sigma_u^+$ ). Le rapport entre ces deux chemins, est principalement donné par le facteur  $\omega^3$  du premier photon, soit un rapport de plus de  $2^3$ . Après la pho-



toassociation seulement un peu plus d'un dixième des molécules se désexcitent vers l'état qui nous intéresse, et toutes les autres sont perdues en atomes ("chaud").

## 4.2 Conclusion

Pour rechercher efficacement de nouveaux mécanismes de formation de molécules froides dans l'état fondamental singulet, nous avons développé une nouvelle méthode de détection, non-sélective avec les niveaux vibrationnels. Pour cela, nous ionisons les molécules en utilisant un laser à colorant pulsé large spectralement ( $\sim 25 \text{ cm}^{-1}$ ), permettant la détection d'un très grand nombre de niveaux vibrationnels en même temps. Avec cette détection non sélective nous avons réalisé des spectres de photoassociation à diverses énergies, et nous avons trouvé des raies formant des molécules dans des niveaux très profonds de l'état fondamental, avec un taux de formation important ( $\sim 10^6$  molécules par seconde). Cette nouvelle méthode de détection non-sélective devrait être adaptable sur bien d'autres espèces.

Pour analyser ces nouvelles raies de photoassociation, nous avons pu définir les niveaux peuplés, en utilisant une détection sélective (REMPI). Nous avons ainsi trouvé qu'une distribution de niveaux vibrationnels entre  $v = 1 - 9$  était formée à partir de cette nouvelle photoassociation. Pour comprendre le chemin qui permet cette formation de molécules, nous avons proposé, en s'appuyant sur les données expérimentales, un mécanisme de formation : la photoassociation est réalisée à grande distance puis par couplage interne entre plusieurs potentiels ( $1_g$ ), la désexcitation spontanée peut se produire à courte distance, et ainsi former des molécules avec très peu de vibration, après une désexcitation en cascade. A partir de cette distribution, nous montrerons (chapitre 6) que nous pouvons transférer toute cette distribution dans le premier niveau de vibration ( $v = 0$ ). Mais avant de présenter le refroidissement vibrationnel des molécules, je vais développer nos études sur l'effet d'un laser femtoseconde sur les molécules dans l'état triplet, ce qui nous servira pour mettre en place notre méthode de pompage optique et de refroidissement de la vibration des molécules.

# Chapitre 5

## Excitation de molécules par un laser femtoseconde (sur des molécules de grandes élongations)

Durant les trente dernières années le développement des lasers fournissant des impulsions très brèves (femtosecondes<sup>1</sup> et maintenant attosecondes [Agostini and Di Mauro, 2004]) a permis de réaliser plusieurs avancées majeures dans la compréhension et/ou le contrôle de phénomènes complexes. L'aspect ultracourt des impulsions qu'offrent ces lasers, permet de sonder temporellement des réactions chimiques [Bloembergen, 1999] (par exemple dans le cas d'expériences dites pompe-sonde [Zewail, 1999]). Les possibilités de contrôle de ces impulsions par façonnage, que se soit temporellement ou (et) spectralement [Monmayrant, 2005]<sup>2</sup>, ouvrent la voie au contrôle cohérent de réactions chimiques [Brixner and Gerber, 2003], physiques [Fielding et al., 2008] ou biologiques.

Assez naturellement des applications de ces méthodes, offrant une très grande souplesse d'utilisation, ont été proposées dans les domaines des molécules froides. L'idée de réaliser des molécules froides avec un laser court fut proposée dès 1997 [Vardi et al., 1997]. De nombreuses propositions théoriques suivirent, avec un contrôle de la photoassociation et de la stabilisation vers des niveaux de l'état fondamental. Dans notre équipe, nous nous sommes intéressés à cette problématique, encouragés par les travaux théoriques menés au laboratoire par Eliane Luc-Koenig et Françoise Masnou-Seeuws. Deux groupes (celui de Ian A. Walmsley à Oxford [Brown et al., 2006] et celui de Matthias Weidemüller à Freiburg en collaboration avec celui de Ludger Wöste à Berlin [Salzmann et al., 2006]) ont appliqué à cette fin un laser femtoseconde sur les atomes dans un piège magnéto-optique. Ils ont montré une diminution du signal moléculaire, à l'opposé de ce qui était attendu par les propositions théoriques. Récemment, ce dernier groupe a observé un signal de photoassociation avec

---

1. De très nombreux articles et ouvrages traitent du sujet des lasers femtosecondes, on peut citer par exemple pour une introduction [Académie des sciences, 2000, Joffre, 2006]

2. Beaucoup de développements sont réalisés sur le façonnage des impulsions laser, et particulièrement avec les boucles de rétroaction, où le système va converger (seul ou non, selon que la boucle est fermée ou ouverte) vers un optimum [Weiner, 2000].

un laser femtoseconde façonné. Ils ont pu montrer un signal transitoire cohérent, comme ce qui a été observé sur des transitions atomiques [Salzmann et al., 2008]. Nous avons également cherché à comprendre cet effet de "destruction" des molécules, en recommençant l'expérience, et aussi en simulant l'effet d'un laser femtoseconde sur les molécules. Nous avons réalisé différents tests, avec un laser femtoseconde mais aussi avec d'autres lasers larges spectralement (laser à fibre, laser à colorant pulsé), conduisant à une diminution, ou dans certains cas à une augmentation des signaux moléculaires dépendant des niveaux peuplés initialement. Ces effets de diminution, mais surtout d'augmentation des signaux moléculaires, en utilisant des lasers larges spectralement, nous ont permis de commencer l'étude de la redistribution des niveaux moléculaires avec de tels lasers, ce qui ouvrira la voie au pompage optique des molécules (chapitre 6).

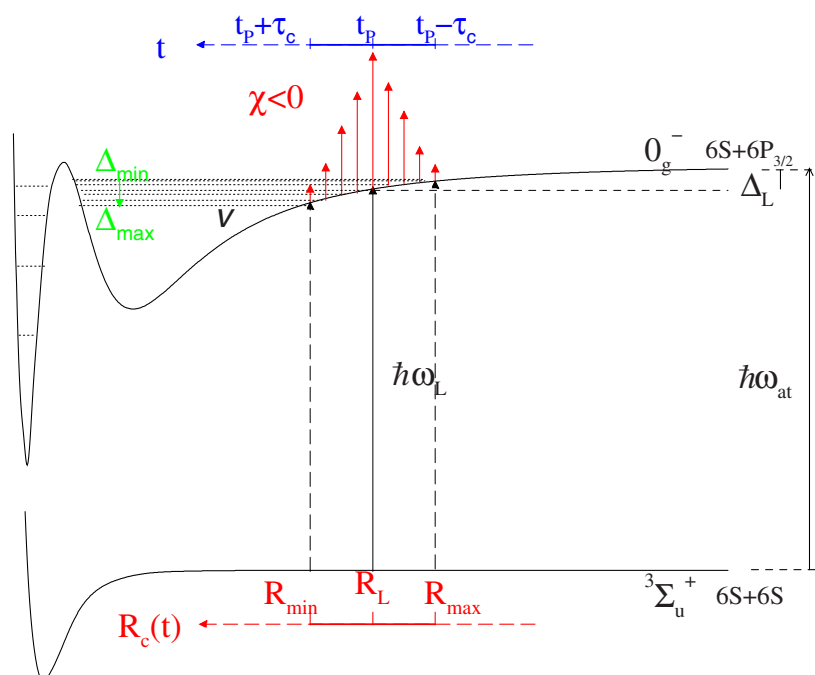
Dans ce chapitre je présente différentes propositions théoriques utilisant des lasers femtosecondes pour former des molécules, mais aussi pour sonder les aspects temporels de la photoassociation. Ensuite j'aborde les différents résultats expérimentaux qui ont été obtenus par les autres groupes sur l'effet de réduction du signal moléculaire en appliquant un laser femtoseconde sur celle-ci. Je continue sur nos résultats expérimentaux, montrant également cet effet. Pour finir je développe les principaux points de la simulation que nous avons réalisée pour considérer les effets d'un laser de grande largeur spectrale sur les molécules.

## 5.1 Propositions théoriques

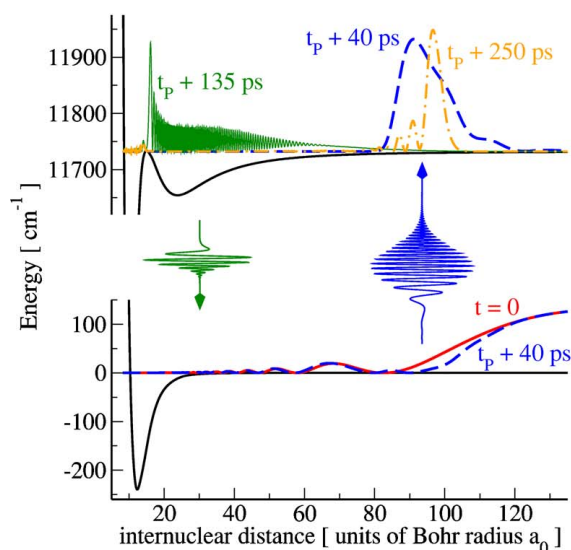
### 5.1.1 Avec deux impulsions - Pompe-sonde

Les premières propositions théoriques [Vardi et al., 1997, Koch et al., 2004] reposent sur l'idée d'utiliser deux impulsions décalées temporellement (expériences dites pompe-sonde) pour photoassocier puis stabiliser les molécules dans des niveaux stables. L'utilisation d'un laser pulsé pour la photoassociation a deux avantages : la largeur spectrale de telles impulsions permet de photoassocier des atomes à différentes distances et vers différents niveaux vibrationnels (Fig.5.1 tirée de [Luc-Koenig et al., 2007]). Et la durée extrêmement brève des impulsions permet d'une part, lors de la photoassociation, de créer un paquet d'onde qui va pouvoir évoluer dans le puits choisi pour la photoassociation, et d'autre part en contrôlant le délai entre les deux impulsions laser, de favoriser la désexcitation des molécules photoassociées, lorsque le paquet d'onde sera focalisé sur le point interne du puits, et ainsi stabiliser les molécules dans des niveaux vibrationnels profonds (voir la figure 5.2).

Pour pouvoir créer un paquet d'onde qui va bien se focaliser au niveau interne du puits, il faut "chirper" le laser, c'est à dire changer sa fréquence en fonction du temps (pendant une impulsion). En effet, si la fréquence du laser est bien contrôlée, les niveaux qui vont vibrer plus rapidement seront excités après les plus lents. Cela induit un déphasage dans le paquet d'onde. En contrôlant ce déphasage, il est possible que le paquet d'onde se rephase au niveau de la barrière interne du puits. Ainsi, à un temps donné, le paquet d'onde sera focalisé sur la barrière interne, permettant un bon recouvrement avec le potentiel de l'état fondamental (Fig.5.3). La désexcitation est ensuite stimulée avec le laser "sonde", au

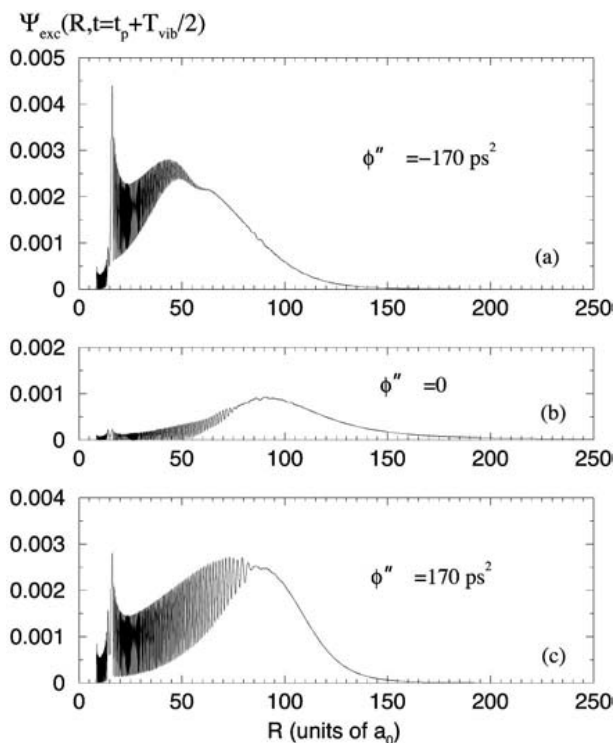


**FIGURE 5.1** – (Fig.1 de [Luc-Koenig et al., 2007]) Courbes de potentiels pour l'état triplet fondamental et le double puits de l'état excité  $0_g^-$  ( $p_{3/2}$ ). La fenêtre de photoassociation est également mentionnée, en temps ( $t$ ), en énergie ( $\Delta$ ) et en distance ( $R_c(t)$ ) dans le cas d'un "chirp" négatif.



**FIGURE 5.2** – (Fig.2a de [Koch et al., 2006]) Schéma à deux couleurs : Un laser picoseconde (bleu) excite un paquet d'onde dans l'état excité, un second pulse (vert), plus court, après un temps qui permet la refocalisation du paquet d'onde sur la barrière interne, permet de le transférer vers l'état fondamental. Les fonctions d'ondes sont représentées aux différents temps caractéristiques.

moment précis où le paquet d'onde est focalisé sur la barrière interne, permettant d'obtenir une très grande efficacité et de former des molécules avec très peu de vibration.



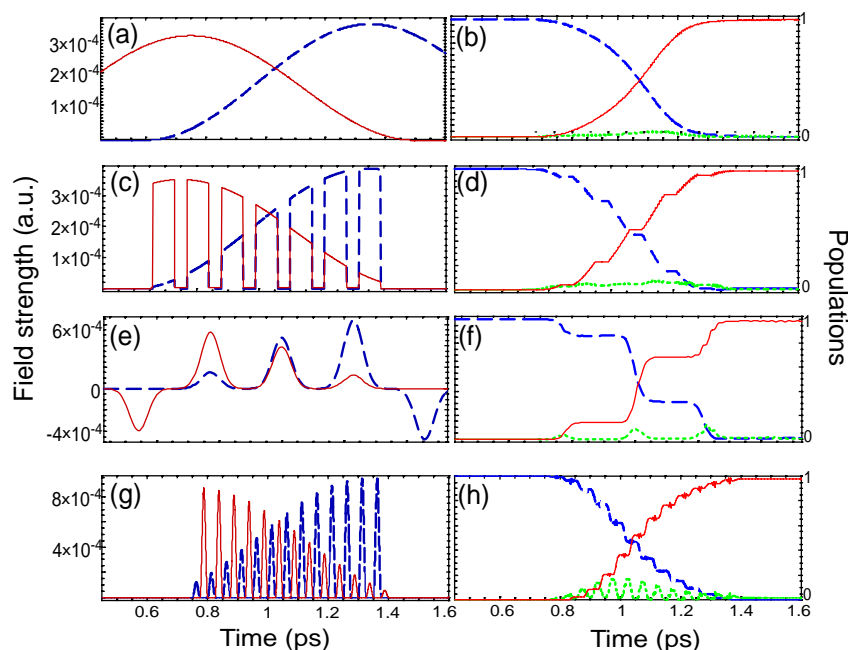
**FIGURE 5.3** – (Fig.9 de [Luc-Koenig et al., 2004]) Amplitude de la fonction d'onde après une demie oscillation pour différents chirps du laser (négatif, nul et positif).

Pour le moment ces simulations considèrent seulement les deux impulsions pompe-sonde. Ceci est limitant pour la formation des molécules, car en un seul cycle de photoassociation, même très efficace, peu de molécules peuvent être formées. Par contre, ces expériences permettraient de sonder la dynamique de la photoassociation, un peu comme ce qui a été observé récemment [Salzmann et al., 2008].

### 5.1.2 Peigne de fréquences

Une autre approche pour photoassocier des molécules [Pe'er et al., 2007, Shapiro et al., 2007] utilise cette fois le taux de répétition du laser, en utilisant des lasers femtosecondes où les impulsions sont en phase, de manière à ce qu'elles créent un peigne de fréquences [Hänsch, 2005, Hall, 2005]. L'idée est de réaliser une expérience pompe-sonde, mais cette fois sur des molécules déjà créées sur un seul niveau vibrationnel, à la limite de dissociation (par résonance de Feshbach), pour les transférer vers un niveau profond. Le peigne de fréquences permet d'avoir une très grande finesse spectrale et des impulsions cohérentes entre elles (conditions nécessaires pour les peignes de fréquences). L'effet de toutes les impulsions peut donc s'accumuler et on peut ainsi profiter du taux de répétition (puissance moyenne importante, et temps caractéristiques plus longs).

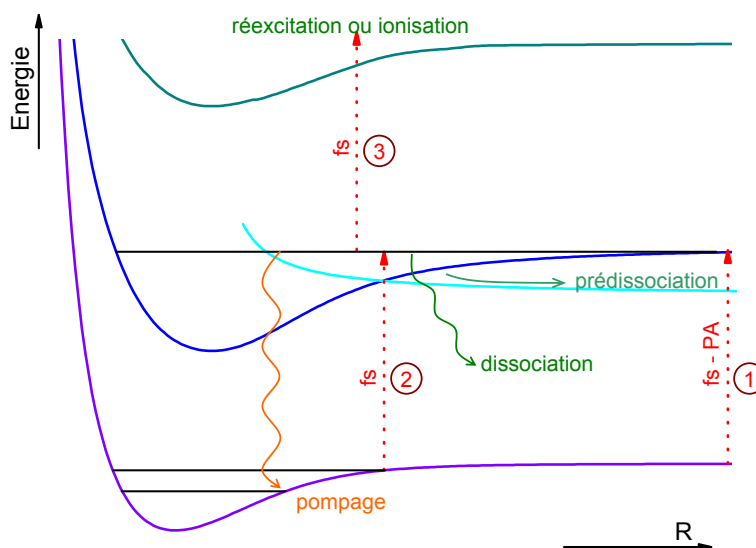
Le principe proposé est de réaliser une technique de STIRAP (STImulated Raman Adiabatic Passage) [Winkler et al., 2007] mais avec un peigne de fréquences [Shapiro et al., 2007]. En couplant la très grande finesse spectrale, accessible avec les peignes de fréquences, et la possibilité de réaliser une "impulsion" (l'enveloppe globale de toutes les impulsions) de variation lente, un transfert adiabatique est possible avec deux peignes de fréquences (Fig. 5.4).



**FIGURE 5.4** – Fig.1 de [Shapiro et al., 2007] Quatre différents processus de transfert adiabatique (a),(c),(e),(g). La pompe en *tiret bleu* et la sonde (dump) en *rouge*. (b),(d),(f),(h) évolution des populations, en *bleu* initiale, *rouge* finale, et *vert* intermédiaire

Ces idées d'utiliser des peignes de fréquences pour réaliser des transferts d'un niveau moléculaire à un autre beaucoup plus profond sont très intéressantes, et semblent plus robustes et moins sensibles à l'aire des impulsions que pour des transferts réalisés en continu. En contre partie, elles sont techniquement compliquées à mettre en place, et nécessitent d'avoir deux peignes de fréquences indépendants. Pour le moment une seule expérience (à ma connaissance) utilisant cette méthode a été démontrée [Zhdanovich et al., 2008] mais sur une vapeur atomique de Rubidium, où ils réalisent l'équivalent d'une impulsion  $\pi$  entre deux niveaux atomiques.

## 5.2 Destruction et dépompage des molécules



**FIGURE 5.5** – Schéma des effets possibles d'un laser femtoseconde. Les flèches . . . représentent le laser femtoseconde. Le laser femtoseconde peut : (1) photoassocier conduisant, soit à une dissociation, soit à une formation de molécules stables, (2) exciter des molécules présentes (stables) et (3) réexciter vers des potentiels doublement excités, ou ioniser. Lors de l'excitation des molécules stables (2), celles-ci peuvent ensuite se prédissocier, se dissocier ou se désexciter vers un autre niveau (pompage).

Suite aux différentes propositions théoriques précédemment mentionnées, deux groupes, celui de Ian A. Walmsley à Oxford [Brown et al., 2006] et celui de Matthias Weidemüller et Ludger Wöste en Allemagne [Salzmann et al., 2006], ont tenté de réaliser de la photoassociation avec des lasers femtoseconde (sur du  $^{85}\text{Rb}$ ). Dans les deux cas (et sur notre expérience également) on observe une destruction des molécules déjà présentes, créées par les lasers de piégeage, ou pour un laser de photoassociation, voir la figure 5.6.

Dans l'article [Brown et al., 2006] les auteurs regardent l'effet d'un chirp (balayage de la fréquence) induit par des passages du laser femtoseconde dans un bloc de verre (les impulsions passent d'une durée  $< 100$  fs à une durée de l'ordre de 5.8 ps). Ils observent une réduction de leurs signaux encore plus importante lorsque les impulsions sont ainsi allongées temporellement.

Dans l'article [Salzmann et al., 2006], les auteurs utilisent un système de façonnage des impulsions (ligne 4f + SLM, voir 2.3.1.a p.41) et à l'aide d'algorithmes d'optimisation, ils réussissent à optimiser la diminution du signal moléculaire, malheureusement, le résultat de l'impulsion après façonnage n'est pas unique, et ne permet pas de remonter à la physique du phénomène.

Pour finir, je citerai deux articles qui ont montré les premiers signaux de photoassociation avec un laser femtoseconde, [Marvet and Dantus, 1995] pour du mercure dans une vapeur atomique et [Salzmann et al., 2008] avec du rubidium dans un piège magnéto-optique. Ces deux groupes ont observé un signal de molécules excitées après une impulsion

laser femtoseconde. Ces résultats ne permettent pas de former des molécules stables, mais ils sont très intéressants car ils sondent l'aspect temporel de la photoassociation.

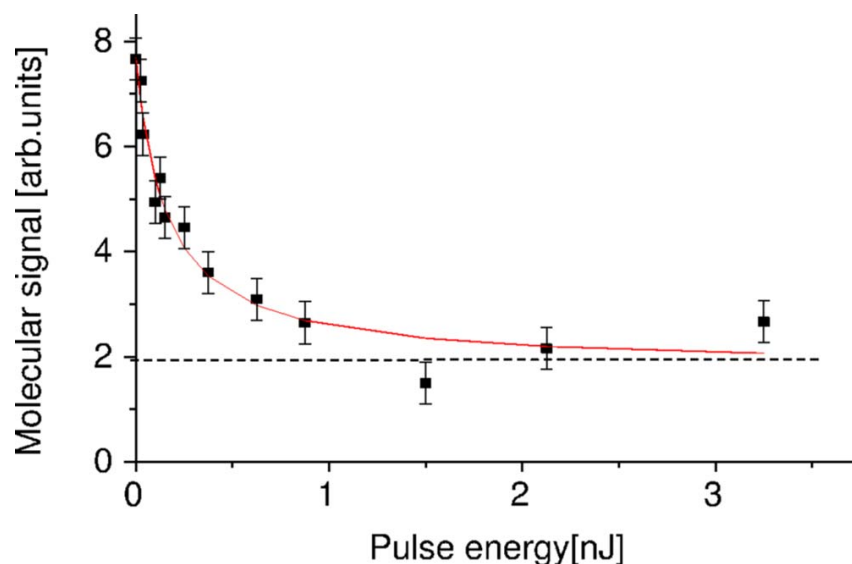


FIGURE 5.6 – Fig.2 de [Salzmann et al., 2006] : Destruction des molécules observées en fonction de la puissance du laser femtoseconde

### 5.2.1 Nos expériences

Pour comprendre l'effet d'un laser femtoseconde sur les molécules, dans notre perspective de la réalisation du pompage optique sur des molécules (cf. partie 6.2 p.112), nous avons appliqué un tel laser sur un nuage de molécules formées précédemment par photoassociation dans l'état triplet. Nous avons également étudié l'effet d'un laser fibré, ou d'un laser nanoseconde. De façon générale, nous avons regardé l'effet d'un laser large spectralement. Nous avons finalement simulé ces effets de destruction et de redistribution des molécules.

#### 5.2.1.a Effet d'un laser femtoseconde sur les molécules

Nous avons réalisé des tests de l'effet d'un laser femtoseconde sur les molécules froides, en fonction de l'état vibrationnel de ces molécules, en photoassociant soit sur la "raie géante 1", produisant des molécules "profondes" dans l'état triplet (partie 3.2 p.64), soit sur la raie  $v = 6$  de l'état  $0_g^-$  ( $6s6p_{3/2}$ ) formant des molécules à la limite de dissociation ( $6s + 6s$ ). Nous avons testé l'effet pour différentes durées d'exposition au laser femtoseconde, et également en variant la fréquence (centrale) du laser. Le premier test, très similaire aux expériences des autres groupes, citées plus haut, était de comparer le nombre de molécules avec et sans laser femtoseconde, selon les différents paramètres choisis. La Fig.5.7 donne une mesure typique, où nous avons réalisé une séquence avec et sans le laser femtoseconde (voir le



haut de la figure 5.7). Pour réaliser ce type de séquence, nous coupons manuellement les différents faisceaux, en laissant entre 30 secondes et 1 minutes entre chaque étapes pour moyenner les fluctuations importantes<sup>3</sup>. Le signal atomique est également mesuré<sup>4</sup>.

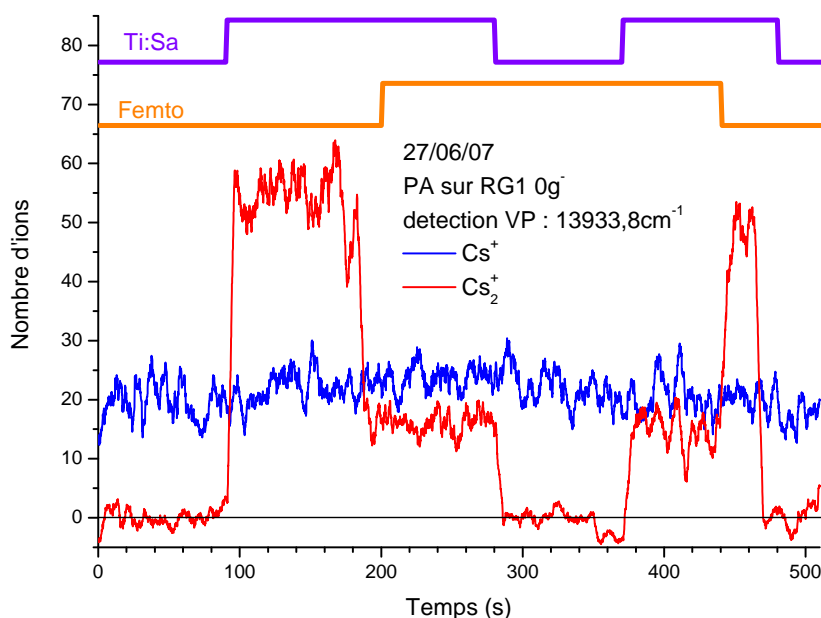


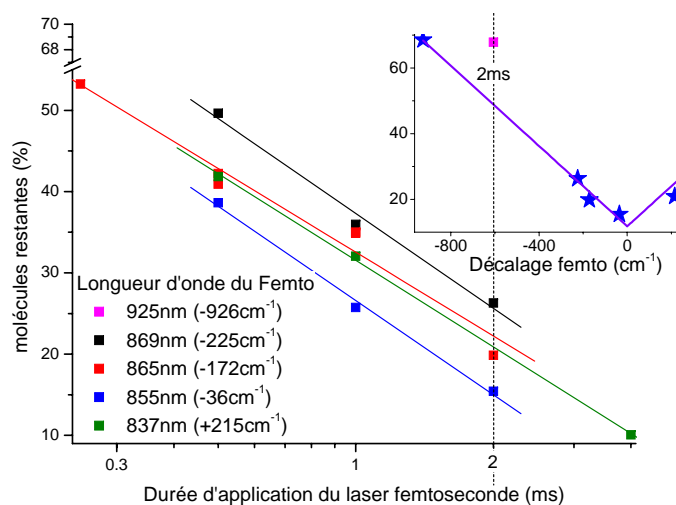
FIGURE 5.7 – Prise de données typique de mesure de destruction des molécules par le laser femtoseconde. En (bleu) le signal des ions atomiques et en (rouge) les ions moléculaires. Les traits (violet) et (orange) correspondent à la séquence appliquée.

On peut remarquer (Fig.5.8) que d’une part, de même que ce qui est observé dans les articles [Salzmann et al., 2006, Brown et al., 2006], nous observons en fonction du temps du laser femtoseconde, les deux autres groupes faisaient varier la puissance du laser<sup>5</sup>, une décroissance exponentielle du nombre de molécules. D’autre part, contrairement aux deux autres groupes, nous avons étudié l’influence de la longueur d’onde (centrale) du laser. On voit très clairement que plus on se rapproche (par le rouge ou par le bleu) de la limite de dissociation (ici, 852 nm correspondant à la limite  $6s + 6p_{3/2}$ ) plus la destruction est efficace.

3. Plusieurs facteurs peuvent produire ces fluctuations : Premièrement la puissance de détection était un peu faible et donc plus fluctuante (les lasers sont généralement moins stables quand ils ne sont pas bien optimisés, de plus, quand la puissance est élevée, la transition du premier étage d’ionisation est saturée, ce qui limite encore plus les fluctuations). Deuxièmement le laser Ti:Sa qui sert à la photoassociation n’est pas asservi, et donc peut se décaler spectralement (fluctuation généralement à plus long terme). On peut également citer des fluctuations dues à la variation du nombre d’atomes et de la densité du piège.

4. Nous observons une augmentation du nombre d’ions atomiques détectés en laissant les lasers du piège en continu. Les atomes peuvent être ionisés à partir de l’état  $6p$  avec deux photons du laser femtoseconde. Pour s’affranchir de cet effet, nous avons décalé en fréquence les lasers de piège (on ne pouvait pas les couper “physiquement”) en désinjectant la diode esclave.

5. Tant que les intensités du laser femtoseconde sont relativement faibles, nous pouvons considérer de manière perturbative l’interaction de ce laser avec les molécules, et donc considérer équivalent de faire varier l’intensité ou la durée du laser.



**FIGURE 5.8** – Destruction des molécules en fonction de la durée d'application du laser femtoseconde, pour différents désaccords par rapport à la limite ( $6s + 6p_{3/2}$ ). Les points correspondent aux pourcentages de molécules restant après l'application du laser femtoseconde, chaque point est réalisé par des mesures similaires à celle de la figure 5.7. (A  $925\text{ cm}^{-1}$  nous avons réalisé la mesure pour seulement une durée de 2 ms.)

L'encart reporte en fonction du décalage la destruction des molécules après 2 ms d'application du laser femtoseconde. Les deux droites sont un ajustement linéaire fait en décalage négatif, servant juste à guider la lecture. (pour la partie positive, j'ai juste inversé la droite).

Pour comprendre cet effet de diminution du signal moléculaire par le laser femtoseconde, il faut considérer plusieurs effets : Premièrement, le laser excite les molécules sur des potentiels plus élevés, pour le cas de la fig. 5.8 les potentiels aux limites  $6s + 6p_{1/2-3/2}$ . Ensuite, selon ce potentiel (et le niveau excité) il y a plusieurs possibilités (figure 5.5) :

- Une désexcitation en deux atomes, c'est le chemin le plus probable pour les molécules que l'on considère pour le moment.
- Le potentiel excité prédissocie et la molécule se sépare en deux atomes.
- L'absorption d'un autre photon du laser, vers un état doublement excité.
- Une désexcitation dans un niveau plus profond (ou plus élevé) de l'état initial.

C'est ce dernier qui nous intéressera par la suite, pour réaliser le pompage optique des niveaux vibrationnels, voir la partie 6.2 p.112. Mais dans le cas actuel de molécules dans l'état triplet, avec un laser femtoseconde proche de l'asymptote  $6s + 6p$ , les molécules vont principalement se désexciter en deux atomes, et donc on observera une diminution du signal.

Pour comprendre la fig. 5.8, il faut considérer les points suivants :

- lorsque la fréquence du laser femtoseconde se rapproche de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ , des potentiels à plus grandes portées vont être excités, où la désexcitation se fait généralement plutôt en formant deux atomes libres.
- lorsque la fréquence du laser s'éloigne de cette limite asymptotique, les valeurs des facteurs de Franck-Condon vont diminuer pour des molécules de grandes elongation (sauf en cas de couplage), ce qui explique aussi pourquoi la destruction est moins

efficace.

L'effet principal de ces pertes de molécules, vient de l'excitation de ces molécules vers des potentiels qui vont principalement se désexciter en deux atomes chauds. Nous avons réalisé une simulation de cet effet (cf. section 5.2.2), qui confirme que les pertes viennent principalement de la dissociation.

Une autre raison possible de la destruction des molécules, serait l'absorption de deux photons. Au vu de la largeur laser, ceci est très probable, mais pour absorber deux photons en même temps (de la même impulsion) notre laser femtoseconde n'a certainement pas assez d'intensité, et nous ne voyons pas d'effet en intensité. En effet dans ce cas on s'attendrait à une variation quadratique de la diminution du signal de molécules en fonction de l'intensité du laser. Une autre possibilité serait d'exciter avec une première impulsion un niveau excité, de durée de vie  $\sim 15$  ns, qui est typiquement de l'ordre de grandeur de la durée entre 2 impulsions, puis avec une seconde impulsion d'exciter une seconde fois sur des niveaux très excités i.e. vers les limites autour de  $(6p+6p)$ . Pour vérifier que nous n'avons pas cet effet (dû au taux de répétition élevé du laser) on a comparé deux cas (Fig. 5.9) avec une même puissance moyenne, mais soit avec toutes les impulsions soit avec une impulsion sur quatre<sup>6</sup>. En effet, dans le cas d'une impulsion sur 4 ("1/4"), la population de l'état excité est quasi-nulle lors de l'arrivée de la seconde impulsion. Aucune différence entre ces deux cas n'est visible et nous pouvons en conclure que l'effet de répétition du laser (80MHz - 12.5 ns) n'influence pas nos signaux, i.e. qu'il n'y a pas excitation des molécules à deux photons.

Une autre étude a été de chercher à voir l'effet du laser femtoseconde en fonction du niveau vibrationnel de départ. Pour cela, nous avons réalisé des spectres d'ionisation avec et sans laser femtoseconde<sup>7</sup>. Avec le laser femtoseconde à 995 nm, quelque soit le niveau observé, la plupart des niveaux sont fortement (voir totalement) dépeuplés.

Par contre, un point très intéressant est l'apparition de nouvelles raies pour des longueurs d'onde de la plage basse de l'ionisation (figure 5.10). Bien que le signal soit très faible, et difficilement exploitable, il y a un peu plus de signal avec le laser femtoseconde que sans. Les nouvelles raies bien distinctes qui apparaissent (voir l'insert de la figure 5.10) sont malheureusement situées à des énergies où le spectre n'a pas été complètement compris, empêchant ainsi l'interprétation. Mais il y a deux hypothèses possibles pour cette augmentation. La plus probable serait que des niveaux vibrationnels soient redistribués vers d'autres niveaux, qui sont détectés dans cette zone. Cette hypothèse sera par la suite étudiée et utilisée pour réaliser une redistribution contrôlée (cf. 6.2 p.112). La deuxième hypothèse serait une photoassociation directe avec le laser femtoseconde, mais cela ne peut pas se confirmer avec nos données actuelles et semble moins probable que l'effet de la redistribution.

---

6. Pour séparer les impulsions, on utilise un système (pulse pickers) synchronisé sur les impulsions du laser avec une photodiode rapide (Thorlabs DET10A) qui permet de couper la radiofréquence d'un modulateur acousto-optique très rapidement, et donc de laisser passer seulement quelques impulsions. On utilise un pulse pickers réalisé au laboratoire, par Alain Richard, qui nous permet de choisir entre 1 impulsion sur 2, 3 ou 4. voir 2.3.1.b

7. Pour comparer facilement les données avec et sans laser femtoseconde et s'affranchir des fluctuations, on réalise la spectroscopie (à 10 Hz) en utilisant un clic-clac (à 5 Hz), qui coupe une fois sur deux le faisceau du laser femtoseconde.

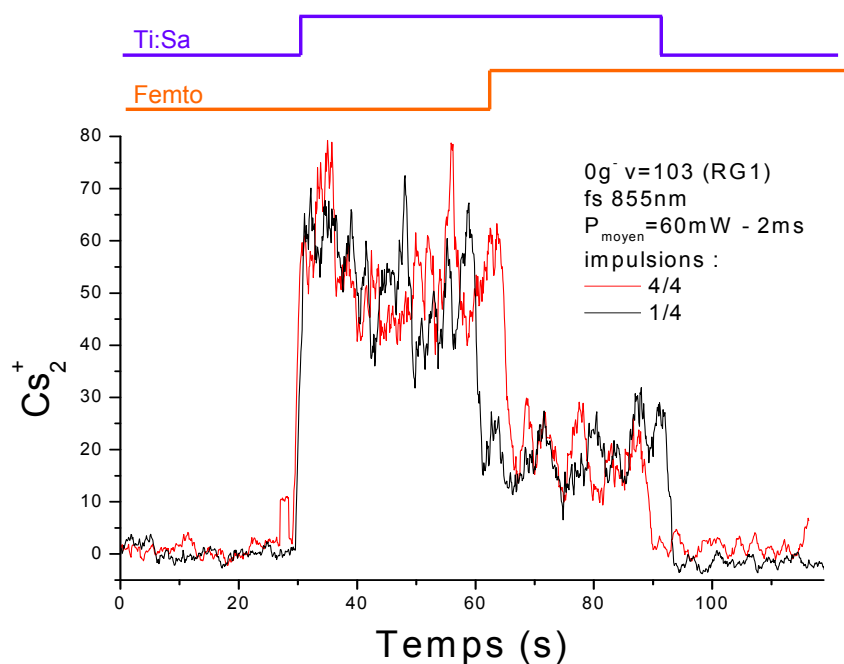


FIGURE 5.9 – Effet du taux de répétition du laser femtoseconde sur la destruction des molécules. En gardant une intensité moyenne constante, mais en changeant le taux de répétition.

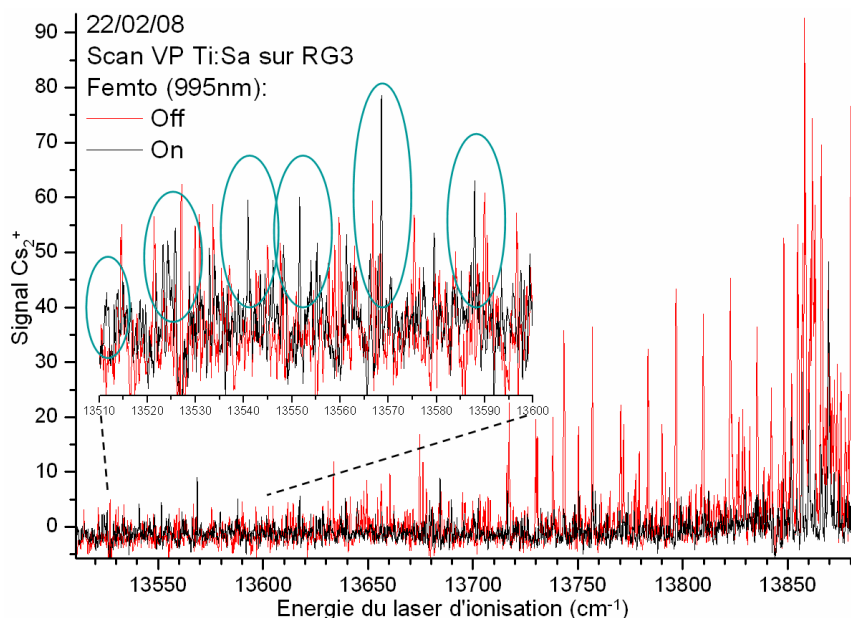


FIGURE 5.10 – Balayage du laser de détection en photoassociant sur la “raie géante 3” (RG3, cf. 3.2), avec (On) et sans (Off) laser femtoseconde. Les “cercles” soulignent l’apparition de nouvelles raies avec le laser femtoseconde.

### 5.2.1.b Laser à fibre (1074 nm)

Dans l'idée de réaliser une redistribution des molécules, d'après nos observations précédentes réalisées avec le laser femtoseconde, et en regardant notre simulation (cf.5.2.2), il faut un laser assez rouge (plus que le laser femtoseconde qui est limité à 995 nm) pour éviter les pertes par dissociation et favoriser une désexcitation vers des niveaux plus profonds. On peut penser à redistribuer les molécules triplet en passant par l'état  $0_g^+$  ( $6s + 6p_{1/2}$ ). Pour cela il faudrait un laser entre 1 et  $1.2 \mu\text{m}$ . On pourrait également exciter la partie singulet des molécules<sup>8</sup> en passant par l'état A ( $0_u^+$ ) mais cette fois avec un laser encore plus rouge.

Nous avons à disposition deux lasers dans l'infrarouge, le premier est la diode que nous avons utilisée pour le deuxième étage d'excitation Rydberg (à 1470 nm), mais celle-ci est très fine spectralement (inférieur au méga-Hertz) et donc ne peut pas fonctionner dans notre idée de redistribution d'un maximum de niveaux. Le deuxième laser est un laser Ytterbium fibré (longueur d'onde 1074 nm, largeur  $\sim 3$  nm et puissance 100W), utilisé dans une autre expérience pour réaliser un piège dipolaire. Nous avons relié les deux salles avec une fibre multi modes (d'une longueur de 50 m), où l'on a couplé jusqu'à 2W de ce laser à fibre (puissance mesurée en sortie). Avec ce laser l'effet de destruction des molécules devient beaucoup plus sélectif : on voit très clairement sur la fig. 5.11 que certaines raies sont complètement détruites, alors que d'autres ne semblent pas du tout influencées par le laser. En reprenant l'analyse faite dans l'étude des raies géantes (chapitre 3.2), nous constatons que pratiquement sur toutes les raies le signal est fortement ou complètement diminué, excepté les raies correspondant aux niveaux  $v = 15, 17$  qui ne sont pratiquement pas influencées. Cette effet sélectif est assez surprenant, mais doit provenir des facteurs de Franck-Condon qui doivent être très bas pour les transitions avec ces niveaux ( $v = 15, 17$ ).

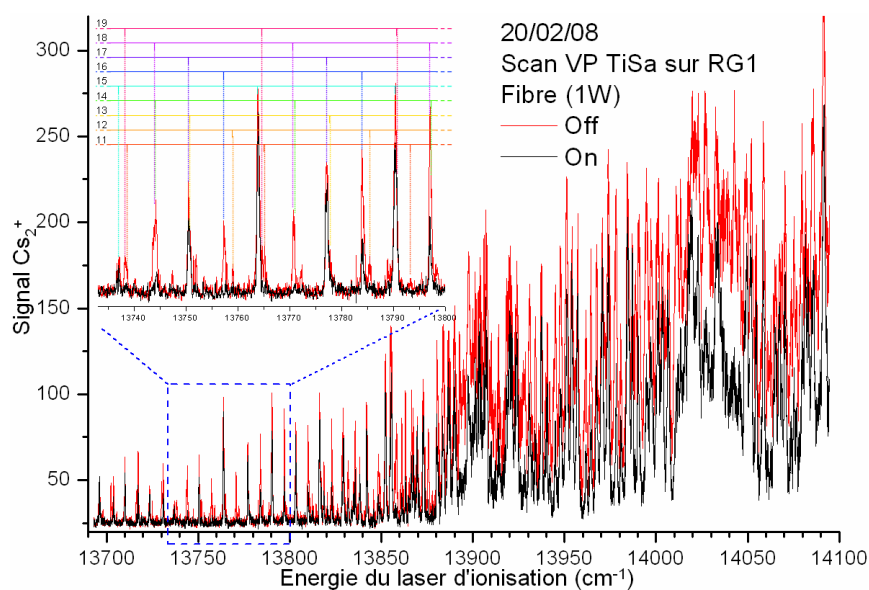
On peut voir le même effet sur la raie  $v=6$  (fig. 5.12), mais cette fois, la lecture est plus compliquée, car il n'y a pas de raies bien séparées, et seulement les "paquets" correspondant principalement à des niveaux très proches de la limite de dissociation. Par contre, de même qu'avec le laser femtoseconde, on observe au début du spectre une très faible augmentation du signal en moyenne, et il semblerait qu'il y ait une faible redistribution (formation ?) vers des niveaux qui ne sont pas attribués par les études précédentes.

### 5.2.1.c Deux lasers de détection pulsés

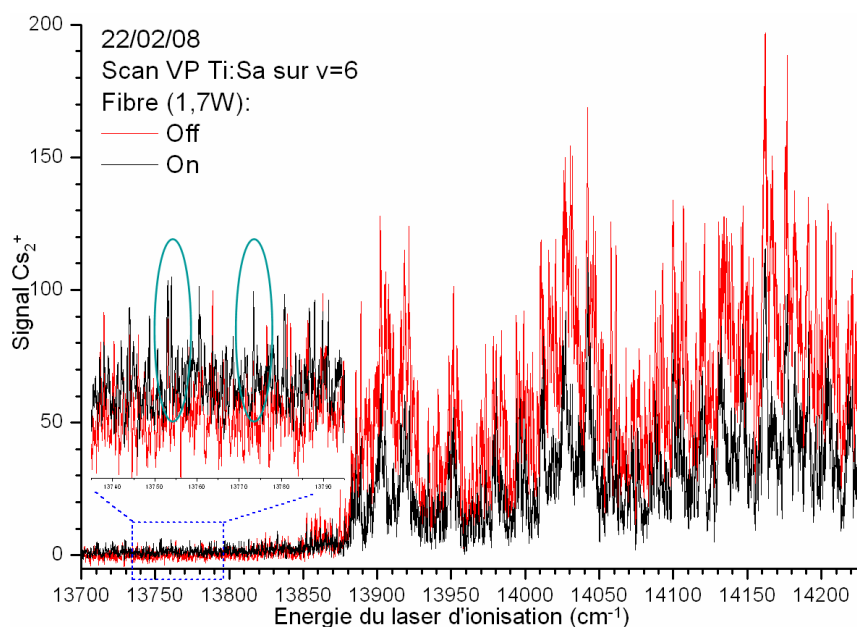
Pour tenter de mieux comprendre le processus de détection à deux photons (REMPI - Resonantly Enhanced MultiPhoton Ionization) utilisé jusqu'à maintenant, nous avons sondé, avec deux lasers pulsés, les différents niveaux détectés. Pour cela, un des deux lasers pulsés est décalé temporellement par rapport à l'autre (500 ns avant ou après) pendant que le second est balayé en fréquence. Selon la fréquence du laser fixe, et s'il est avant ou après, différents effets sont observés. Certaines raies sont fortement diminuées alors que d'autres ne sont pas influencées. Lorsque le laser fixe est avant le laser balayé, dans

---

8. les molécules que l'on considère, bien qu'elles soient formées par une désexcitation vers la symétrie  $\Sigma_u$ , sont proche de la limite de dissociation. Les états triplet ( $a^3\Sigma_u^+$ ) et singulet ( $X^1\Sigma_g^+$ ) sont fortement couplés par interaction hyperfine qui brise la symétrie g/u.



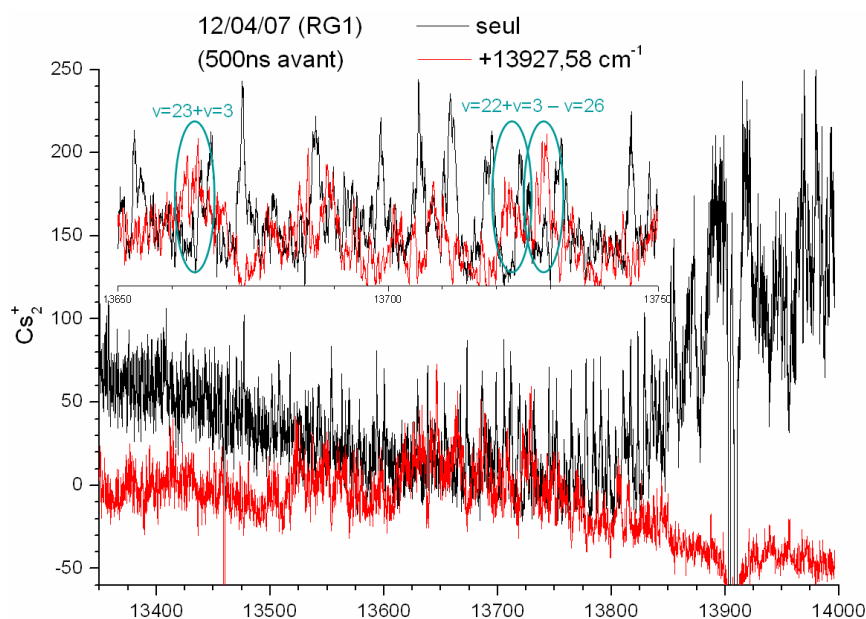
**FIGURE 5.11** – Spectre d'ionisation avec et sans laser à fibre, photoassociation sur la raie géante 1 (RG1). Dans l'encart, l'attribution des raies est représentée par les traits verticaux (voir partie 3.2)



**FIGURE 5.12** – Spectre d'ionisation avec et sans laser à fibre (PA sur la raie  $v=6$  de l'état  $0_g^-$  ( $6s+6p_{3/2}$ )). Certaines raies apparaissent lorsque le laser à fibre est appliqué, comme par exemple les deux indiquées par un rond.

les spectres obtenus, certaines raies disparaissent, car le premier laser était résonnant avec celles-ci et a dépeuplé les populations des niveaux correspondant. Par exemple, sur la figure 5.13, où la photoassociation est réalisée à travers la raie géante 1 (RG1), un premier laser (pulsé) est fixé à la fréquence utilisée généralement pour les études de spectroscopie de photoassociation (vers 718 nm) et le second laser est balayé en fréquence (500 ns après) pour sonder l'effet du premier laser. Nous observons sur la majeure partie du spectre une très forte diminution du signal moléculaire lorsque le premier laser est présent. Le premier laser excite (et/ou ionise) les molécules dans les niveaux avec lequel il était résonnant, ce qui confirme le fait qu'à cette fréquence (718 nm) le laser pulsé peut détecter la plupart des niveaux de l'état triplet ( $a^3\Sigma_u^+$ ).

Comme pour les études précédentes, de nouvelles raies apparaissent, démontrant encore une fois une redistribution des niveaux initialement présents (voir les "ronds" dans l'encart de la figure 5.13). Certaines de ces nouvelles raies sont attribuées, et correspondent aux niveaux<sup>9</sup>  $v = 1, 3, 22, 23$  et  $26$ . Les niveaux initiaux, en plus des niveaux proches de la limite de dissociation, qui ne sont pas identifiés sur les spectres, étaient les niveaux compris entre  $v = 11$  et  $19$  (cf. partie 3.2). Tous ces niveaux initialement entre  $v = 11$  et  $19$  sont dépeuplés par le premier laser pulsé, et nous pouvons supposer que ces nouveaux niveaux observés proviennent directement d'une redistribution des niveaux initiaux entre  $v = 11 - 19$ .



**FIGURE 5.13** – Spectre d'ionisation, un autre laser pulsé est envoyé 500 ns avant à 718 nm, et la photoassociation est réalisée sur la raie géante 1 (RG1). Les cercles indiquent les raies correspondant à des niveaux peuplés par le premier laser, les niveaux indiqués correspondent aux niveaux vibrationnels dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$

9. Pour le moment, j'ai réussi seulement à identifier 5 niveaux mais il y en a probablement d'autres qui sont redistribués.

### 5.2.2 Simulation

Pour comprendre ces effets de destruction et de redistribution des molécules, mais également pour chercher des chemins permettant une redistribution efficace vers des niveaux plus bas, ce qui est notre objectif et que je présente dans la partie 6.2, nous avons réalisé une simulation assez simple : Nous calculons des cycles d'absorption/émission spontanée entre les niveaux vibrationnels de deux potentiels, ici, ceux des états  $X^1\Sigma_g^+$  et des deux états couplés  $0_u^+$  ( $6s + 6p_{1/2,3/2}$ ). Pour toute la simulation, nous travaillons sur les probabilités de présence pour chaque niveau vibrationnel, et nous appelons les deux états  $X$  pour le fondamental et  $A$  pour l'excité.

Pour l'étape d'excitation, nous considérons les facteurs de Franck-Condon et les moments dipolaires de transitions, calculés par Nadia Bouloufa, avec le profil spectral du laser (gaussien). Pour chaque transition ( $v_X \rightarrow v_A$ ) nous calculons la probabilité d'excitation suivante :

$$FC_{Laser}(v_X, v_A) = FC(v_X, v_A) \frac{I_{Laser}}{\sigma_{Laser} \sqrt{2\pi}} e^{\frac{1}{2} \left( \frac{E_{v_A} - E_{v_X} - E_{Laser}}{\sigma_{Laser}} \right)^2} \quad (5.1)$$

avec  $I_{Laser}$  la puissance moyenne du laser,  $E_{Laser}$  sa fréquence centrale et  $\sigma_{Laser}$  sa largeur spectrale.  $E_{v_X}$  et  $E_{v_A}$  sont les énergies des deux niveaux considérés, et  $FC(v_X, v_A)$  le facteur de Franck-Condon et le moment dipolaire de la transition considérée ( $v_X \rightarrow v_A$ ).

A partir de ces probabilités d'excitation, nous déterminons la probabilité de population, au cycle  $i$  pour le niveau  $v_A$  considéré, simplement en sommant sur toutes les transitions accessibles :

$$P(v_A; i) = \sum_{v_X} FC_{Laser}(v_X, v_A) \times P(v_X; i) \quad (5.2)$$

Ensuite, de la même manière, nous calculons l'étape d'émission spontanée :

$$P(v_X; i+1) = \sum_{v_A} FC(v_X, v_A) \times P(v_A; i) \times (1 - P_{predissociation} - P_{deux\ photons}) \quad (5.3)$$

avec  $P_{predissociation}$  et  $P_{deux\ photons}$  les probabilités de prédissociation et d'absorber un deuxième photon, que nous fixons de manière phénoménologique.

Nous répétons  $n$  fois ces cycles absorption/émission spontanée, pour modéliser  $n$  impulsions laser. En plus, nous évaluons le nombre moyen de photons absorbés par cycle :

$$n_{photons} = \sum_i \sum_{v_A} P(v_A; i) \quad (5.4)$$

Pour pouvoir utiliser des probabilités nous devons normaliser à l'unité les facteurs  $FC$  et  $FC_{Laser}$  :

$$\sum_{v_A} FC(v_X, v_A) = 1, \quad \sum_{v_X} FC(v_X, v_A) = 1$$

Dans cette simulation, nous avons fait plusieurs approximations :



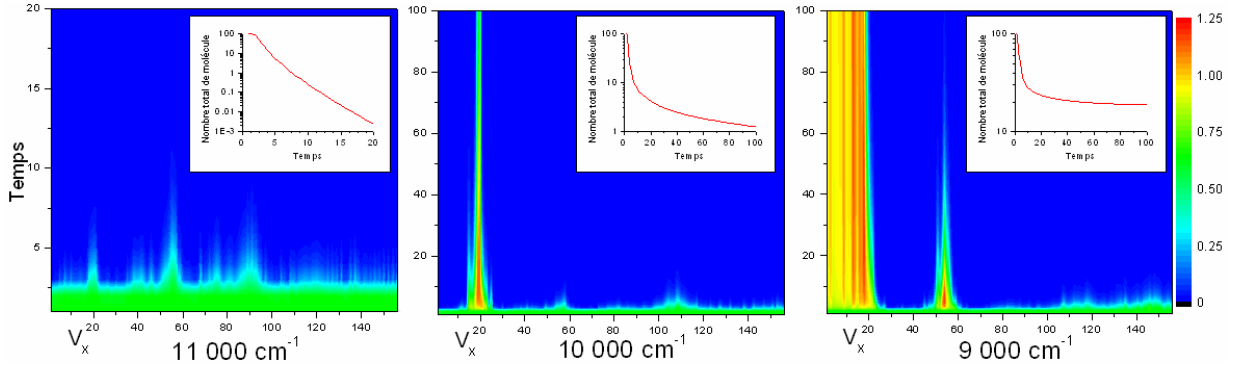
- Les calculs sont faits en régime perturbatif, ce qui nous permet de nous affranchir des problèmes de saturation et des effets multiphotoniques. Les puissances laser que nous utilisons expérimentalement sont faibles ( $\sim 100$  mW maximum) loin des effets de saturation. Pour un régime femtoseconde, il faudrait considérer la puissance crête, qui est bien plus grande ( $\sim 10^8$  fois plus grande que la valeur moyenne, pour des impulsions de 100 fs avec un taux de répétition de 80 MHz) mais également un régime impulsif. Dans notre cas, les impulsions ont des durées beaucoup plus grandes, car elles sont dispersées temporellement dans les diverses optiques traversées (lentilles, AOM, ligne 4-f, hublot...), et nous supposons que nous pouvons considérer uniquement les puissances moyennes.
- Entre chaque cycle, nous supposons que les niveaux excités sont complètement dépeuplés, ce qui est une bonne approximation dans notre cas, puisque les niveaux excités ont une durée de vie de l'ordre de 15 ns, et le taux de répétition du laser est de 12.5 ns. De plus, cette approximation a été vérifiée expérimentalement avec l'étude sur le taux de répétition du laser sur la "destruction" des molécules (par exemple, voir la figure 5.9).
- Notons que nous utilisons la même simulation pour des lasers en continu (laser à fibre par exemple), nous réalisons le même calcul, en découpant toujours par "impulsions" le temps, bien que le laser soit continu. Dans ce régime très perturbatif que nous considérons, l'approximation reste valable. Une simulation prenant en compte des équations de taux pourrait être faite, en utilisant le même algorithme Monte Carlo cinétique (KMC) utilisé dans les simulations Rydberg [Chotia et al., 2008, Chotia, 2008], et ainsi résoudre de manière exacte<sup>10</sup> le système.
- Les pertes liées à l'absorption de deux photons, ou par prédissociation sont traitées avec un taux fixe quel que soit le niveau considéré.
- Les pertes par dissociation, lors de l'émission spontanée, sont traitées avec un niveau vibrationnel supplémentaire dans l'état fondamental (continuum). Il ne peut pas absorber de photon du laser, et on le définit de manière à ce qu'il complète les facteurs de Franck-Condon à l'unité :

$$\sum_{v_X} FC(v_X, v_A) + \text{continuum} = 1$$

- La plus grosse erreur provient directement des potentiels utilisés. Pour le moment, nous avons fait les simulations avec les deux potentiels  $0_u^+$  recalculés par Nadia Bouloufa, mais on ne considère pas les autres potentiels, et plus on se rapproche de la limite  $6s + 6p_{1/2}$  et surtout de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ , plus il y a d'autres potentiels à considérer.

---

10. On dit que l'algorithme Monte Carlo cinétique est exact, dans le sens que l'on ne peut pas différencier son résultat de celui d'une expérience. Bien sûr cela suppose tout de même que les équations de taux soient exactes i.e. sans approximation.



**FIGURE 5.14** – Population (en %) des différents niveaux vibrationnels de l'état  $X$  en fonction du nombre (ou temps) d'impulsions laser appliquées. Résultat de la simulation de redistribution avec un laser femtoseconde, en peuplant avec le même poids tous les niveaux au départ. Pour 3 énergies différentes du laser :  $11000\text{ cm}^{-1}$ ,  $10000\text{ cm}^{-1}$  et  $9000\text{ cm}^{-1}$ . En encart, l'évolution de la population totale. A noter que l'échelle de temps est différente pour  $11000\text{ cm}^{-1}$

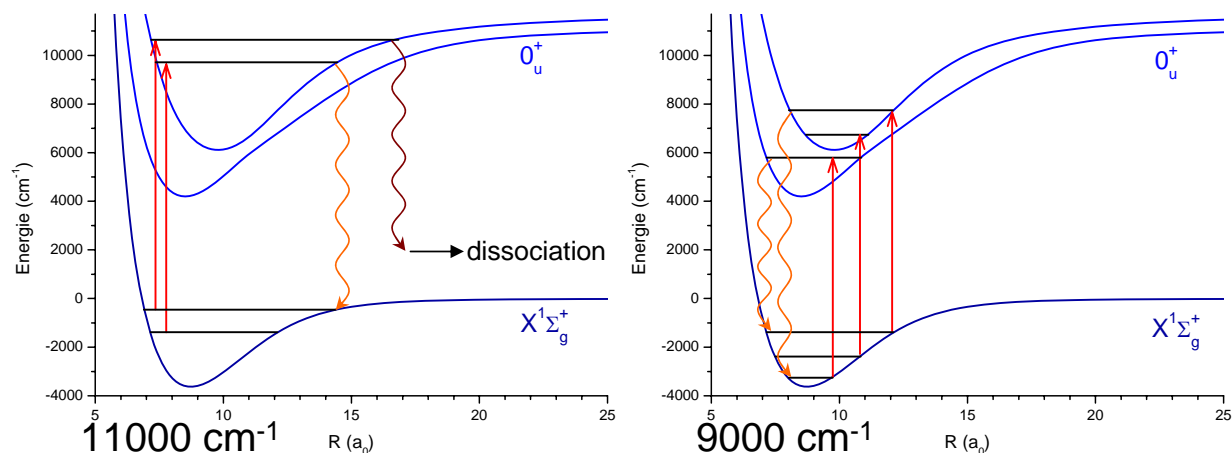
La fig. 5.14 donne les résultats de la simulation, pour trois énergies différentes du laser femtoseconde, en peuplant initialement et de façon équi-répartie, tous les 155 niveaux vibrationnels de l'état  $X^1\Sigma_g^+$ . En encart, à chaque fois est donnée l'évolution de la population totale. Avec le laser à  $11000\text{ cm}^{-1}$ , très vite toutes les molécules sont perdues, i.e. elles sont excitées vers les potentiels ( $0_u^+$ ) de manière assez efficace (on peut avoir une idée de cette efficacité, en fonction du temps mis pour "tuer" chaque niveau), mais celles-ci se dés excitent en atomes libres, faisant une perte de molécules (fig. 5.15). Avec ceci on voit clairement pourquoi les expériences qui tentèrent de réaliser de la photoassociation avec un laser femtoseconde [Brown et al., 2006, Salzmänn et al., 2006], ont vu une destruction plutôt qu'une création de molécules (et encore, l'effet est encore plus rapide si on prend comme énergie la limite  $6s + 6p_{3/2}$  où est réalisé la PA.)<sup>11</sup>.

A  $10000\text{ cm}^{-1}$  et  $9000\text{ cm}^{-1}$  l'effet est plus intéressant, une redistribution vers des niveaux plus bas est observée, principalement vers  $v = 20$  pour  $10000\text{ cm}^{-1}$  et sous  $v = 20$  pour  $9000\text{ cm}^{-1}$ . Par contre, seulement lorsque le laser est très rouge, ici  $9000\text{ cm}^{-1}$ , il peut y avoir accumulation dans des niveaux (profonds). Pour  $10000\text{ cm}^{-1}$  il y a un peu d'accumulation autour du niveau  $v = 20$  mais au final toutes les molécules finissent par être perdues.

Dans le programme, nous avons également rajouté la possibilité de réaliser un "façonnage" du laser<sup>12</sup>, ou plutôt, d'enlever des états, pour les rendre noirs, et regarder l'accumulation. Nous voyons que l'on peut accumuler dans un état, mais il faut pour cela, qu'il soit déjà favorable (par exemple  $v = 20$  pour  $10000\text{ cm}^{-1}$ ). Nous améliorerons ce "façonnage" pour le rendre plus réaliste dans le chapitre suivant (6.2.2), où nous verrons l'intérêt de rendre noir un état pour forcer la population à s'y accumuler.

11. Le calcul est réalisé ici pour le césium, mais le résultat serait similaire pour du rubidium, avec lequel les expériences [Brown et al., 2006, Salzmänn et al., 2006] ont été réalisées.

12. On simule le façonnage en enlevant simplement les états voulus de l'étape d'absorption. Ceci n'est pas exact, il faudrait plutôt, comme sur l'expérience, retirer des fréquences dans le spectre du laser.



**FIGURE 5.15** – Schéma des potentiels considérés dans la simulation. les flèches rouges représentent le laser femtoseconde, à gauche pour une longueur d'onde centrale de  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  et à droite pour  $9\,000\text{ cm}^{-1}$ . Les niveaux représentés correspondent à des exemples, pour illustrer la différence entre ces deux longueurs d'onde : à  $11\,000\text{ cm}^{-1}$  les cycles absorption/émission spontanée favorisent une augmentation dans les niveaux vibrationnels, et surtout l'émission spontanée se fait principalement vers une dissociation de la molécule en deux atomes libres. Pour  $9\,000\text{ cm}^{-1}$  les cycles favorisent plutôt une diminution des niveaux (pour les niveaux assez profonds), conduisant à une accumulation dans le fond du puits.

### 5.3 Conclusion

Deux groupes ont analysé l'effet d'un laser femtoseconde sur des molécules froides, pour réaliser une photoassociation avec un tel laser. Ils ont observé une diminution du signal moléculaire. Nous avons tenté de comprendre cet effet de destruction des molécules par le laser femtoseconde. Pour cela, nous avons réalisé une série d'expériences avec un laser femtoseconde, mais également avec d'autres types de lasers larges spectralement (laser à fibre, pulsé). Nous avons observé, comme les autres groupes, une diminution du signal moléculaire. Nous avons montré, que cette destruction dépendait fortement de la longueur d'onde et de la largeur spectrale du laser utilisé, et que le principal effet de pertes de molécules provenait d'une excitation vers un état excité, suivi d'une dissociation en deux atomes libres. Nous avons confirmé et affiné notre interprétation avec une simulation. Nous avons montré que l'aspect temporel du laser femtoseconde n'était pas caractère principal dans ces expériences, mais qu'il fallait surtout considérer la très grande largeur spectrale du laser, permettant de coupler énormément de niveaux fondamentaux vers des niveaux excités. Dans certains cas, nous avons observé une augmentation du signal moléculaire, ne provenant pas d'une photoassociation, mais d'un tout autre effet, très intéressant, de redistribution des populations. A partir de la simulation et de ces résultats, nous nous sommes convaincus qu'un laser femtoseconde façonné, pourrait permettre de réaliser une redistribution contrôlée par pompage optique de molécules froides. Nous abordons le chapitre suivant où cette redistribution contrôlée doit nous permettre de réaliser un refroidissement vibrationnel de la molécule.

# Chapitre 6

## Refroidissement vibrationnel - Molécules sans vibration ( $v = 0$ )

Beaucoup d'expériences et d'applications utilisant des molécules froides, nécessitent d'avoir un échantillon de molécules froides dans tous leurs degrés de liberté, et donc dans l'état électronique fondamental, sans vibration, ni rotation ( $v = 0, J = 0$ ) [Doyle et al., 2004, Krems, 2005, Dulieu et al., 2006]. Pour créer de tels échantillons les plus froids et les plus denses possibles de molécules dans leur état fondamental, plusieurs voies sont possibles. Il faut choisir la meilleure, selon les conditions et les espèces utilisées.

La méthode de refroidissement laser, qui est bien adaptée pour les atomes ne peut pas être transposée (facilement) aux molécules, car celles-ci ont une structure interne beaucoup trop complexe [Bahns et al., 1996]. Pour contourner ce problème, deux voies principales permettent de créer des échantillons de molécules froides.

La première approche, la plus naturelle, consiste à refroidir les molécules. Cette approche permet d'obtenir des molécules généralement dans leur état fondamental de vibration avec éventuellement quelques niveaux de rotation peuplés, mais avec des densités relativement faible, et une température de l'ordre du milliKelvin. La deuxième voie, qui nous concerne plus directement, permet d'obtenir des échantillons en général plus denses et plus beaucoup froids. A partir d'atomes froids, ce qui est bien maîtrisé pour les atomes alcalins, deux atomes sont associés pour former une molécule. L'association peut se faire soit en présence d'un champ magnétique, à travers une résonance de Feshbach [Köhler et al., 2006], soit par une collision à trois corps [Jochim et al., 2003], ou soit avec un photon [Fioretti et al., 1998].

En partant d'un échantillon dégénéré, la magnéto-association, par l'intermédiaire de résonances de Feshbach, semble être la méthode la plus efficace, formant des molécules très froides et denses dans un des tout derniers niveaux vibrationnels. En partant d'un gaz thermique, la photoassociation offre de bien meilleurs taux de formation de molécules, mais celle-ci forme des molécules distribuées dans plusieurs niveaux de vibrationnels, généralement élevés.

Pour arriver à former des molécules sans vibration, en partant d'atomes froids, plusieurs voies sont possibles, par exemple de créer directement les molécules par photoassociation, vers des niveaux à plus courte distance à partir d'une photoassociation à deux

photons comme dans le groupe de William C. Stwalley et de Phillip Gould à Storrs [Nikolov et al., 2000], ou comme dans notre cas, précédemment décrit (cf.4.1), en utilisant un couplage entre niveaux. Une autre possibilité est de partir de molécules de grande vibration, créées par une première étape de photoassociation suivie d'une émission spontanée, puis, en deuxième étape, de les exciter vers un niveau intermédiaire, électroniquement excité, ayant une bonne probabilité de transition vers un niveau vibrationnel profond de l'état fondamental [Sage et al., 2005]. Très récemment, dans le groupe de Matthias Weidemüller [Deiglmayr et al., 2008] une photoassociation directe suivie d'une émission spontanée a permis de former des molécules sans vibration, ni rotation. Dans toutes ces méthodes, le nombre de molécules dans l'état  $v = 0$  ne correspond qu'à une faible partie des molécules effectivement formées. Pour aller plus loin, il faut ramener les molécules dans un seul niveau. Nous avons utilisé, pour cela, une idée générale, qui consiste à refroidir la vibration des molécules par un pompage optique, permettant de transférer les molécules dans différents niveaux de vibration vers un niveau choisi. Pour cela, un laser de grande largeur spectrale excite les différents niveaux de vibration peuplés, ce qui permet de redistribuer cette population de niveaux. Par façonnage du laser réalisant ce pompage optique des molécules, toutes les fréquences correspondant à un état choisi ( $v = 0$ ) sont retirées du spectre de ce laser. Ainsi, ce laser ne peut pas exciter les molécules dans l'état fondamental de vibration, qui devient "noir" pour ce laser. Ainsi les molécules pompées vers l'état  $v = 0$  ne seront plus influencées par le laser, et pourront s'accumuler dans ce niveau. Notre méthode est très proche de la proposition faites pour des ions moléculaires [Vogelius et al., 2002, Vogelius et al., 2004]. L'idée de créer un état noir a aussi été proposée par [Bartana et al., 2001] mais en utilisant une excitation cohérente des niveaux de vibrations.

Nous avons réalisé cette démonstration en partant de molécules froides, créées par photoassociation dans une distribution de niveaux vibrationnels relativement profonds ( $v_X = 1 - 10$  cf. partie 4.1). Cette distribution de niveaux est transférée, avec un laser femtoseconde façonné, vers le niveau sans vibration,  $v_X = 0$ .

Ce chapitre commence par présenter différentes expériences et idées permettant la formation de molécules froides sans vibration. Ensuite, tout le reste du chapitre est consacré à notre expérience, et plus précisément au pompage optique et refroidissement vibrationnel des molécules. J'y présente nos résultats sur le refroidissement, puis une simulation avec laquelle nous avons modélisé notre expérience, mais aussi montré que notre technique pouvait être étendue au refroidissement de la rotation. Je propose une méthode, avec cette même simulation, pour transférer les molécules dans le niveau fondamental sans vibration ni rotation. Pour finir, et pour généraliser la méthode, je donne les principaux critères, nécessaire au pompage optique des molécules.

## 6.1 Autres expériences formant des molécules sans vibration

Dans cette partie, je présente différentes expériences, conduisant à la formation de molécule dans l'état fondamental de vibration. Je ne représente pas les propositions utilisant des lasers femtosecondes, voir pour cela la partie 5.1, ni les techniques qui partent directement de molécules et qui les refroidissent (voir chapitre 1). Je présente et discute les limites de quatre expériences, partant d'atomes froids et formant des molécules froides sans vibration.

### 6.1.1 $K_2$ [Nikolov et al., 2000]

Deux ans après la première démonstration de formation de molécules froides [Fioretti et al., 1998], le groupe de William C. Stwalley et de Phillip Gould a réussi à former, par photoassociation à deux couleurs, i.e. à deux photons fournis par deux lasers différents, des molécules de potassium sans vibration dans l'état électronique fondamental. Le premier photon photoassocie deux atomes à grande distance, et le second excite la molécule formée vers un niveau vibrationnel d'un potentiel à courte distance qui va directement, par émission spontanée, se désexciter dans les premiers niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Cette idée avait déjà été proposée en 1995 [Band and Julienne, 1995] avec comme exemple le sodium.

Pour réaliser l'expérience, ils ont pour chaque étape détecté les molécules, en les ionisant, ce qui permet de bien suivre le mécanisme de formation (voir fig. 6.1 :

1. Le premier photon ( $\sim 769$  nm) photoassocie sur le niveau  $v = 89$  du potentiel  $1^1\Pi_g$ . Le choix de ce niveau est un compromis entre un bon taux de photoassociation (niveau d'assez grande élongation) et un bon facteur de Franck-Condon pour l'excitation avec le deuxième photon. Les molécules formées dans cet état sont détectées avec un laser continu (non représenté sur la fig. 6.1) qui les excite vers un potentiel élevé ( $4s + 5d$ ) qui donne un signal d'ions après autoionisation.
2. Le deuxième photon ( $\sim 853$  nm) transfère les molécules vers l'état  $5^1\Pi_u$  (limite  $4s + 4d$ ) ou vers l'état  $6^1\Pi_u$  (limite  $4s + 4f$ ). Le facteur de Franck-Condon de la transition valant environ  $10^{-3}$ , les transitions sont donc facilement saturées avec leur laser (Ti:Sa). Ces molécules sont également détectées avec un laser continu, en utilisant un deuxième photon du laser de photoassociation pour ioniser ces molécules.
3. Pour finir, l'émission spontanée redistribue les molécules sur les niveaux de l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ), avec une bande comprise entre  $v_X = 25 - 42$  et une autre avec  $v_X < 10$  incluant le  $v_X = 0$ . Ces deux bandes reflètent directement la parabole de Franck-Condon. Pour détecter ces molécules, une détection REMPI à deux couleurs en passant par l'état  $B^1\Pi_u$  est utilisée.

Au final des molécules sont formées dans des niveaux vibrationnels profonds, avec par exemple pour  $v_X = 25$  un taux de  $9 \times 10^4 \text{s}^{-1}$ .

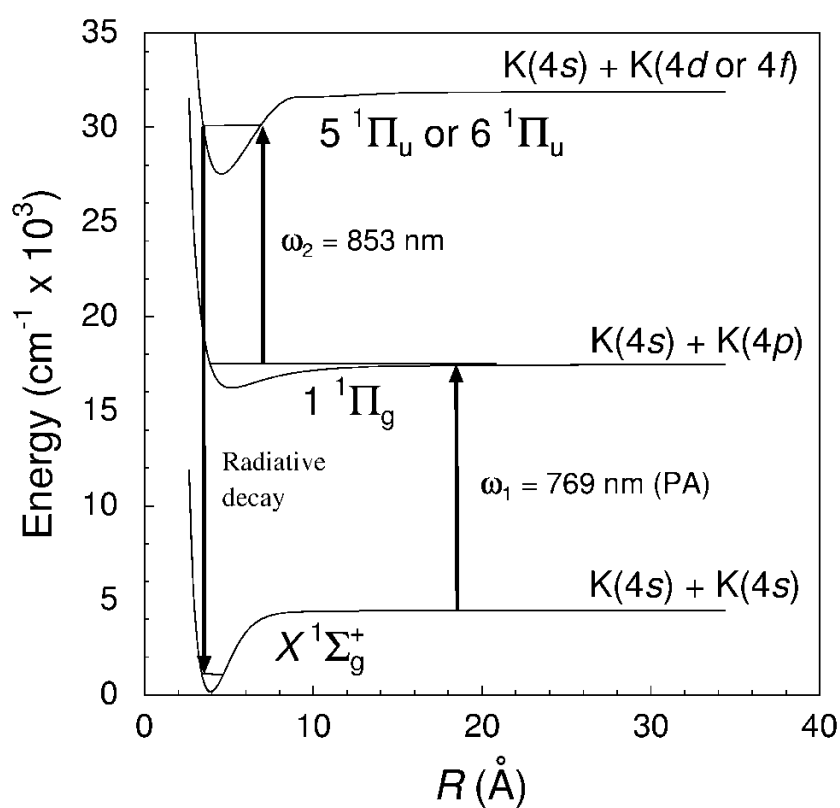


FIGURE 6.1 – (Fig.1 de [Nikolov et al., 2000]) Schéma de photoassociation à deux photons suivi d'une désexcitation spontanée vers les états profonds du fondamental.

### 6.1.2 $RbCs$ [Sage et al., 2005]

En 2005, le groupe de David DeMille a réussi également à produire des molécules sans vibration, avec des molécules hétéronucléaires (rubidium-césium). La méthode utilisée consiste à transférer des molécules déjà créées par photoassociation vers l'état électronique fondamental en réalisant une transition Raman.

Les principales étapes de la production de  $RbCs$  vers  $v = 0$ , schématisées sur la figure 6.2, sont :

1. Une photoassociation "standard" formant des molécules après désexcitation dans l'état  $a^3\Sigma^+$  autour de  $v_a = 37$ .
2. un transfert Raman :
  - un premier photon excite les molécules du niveau  $v_a = 37$  de l'état  $a^3\Sigma^+$  vers un niveau  $i$  de l'état  $c^3\Sigma^+$ , qui a une petite composante singulet (due au couplage spin-orbite).
  - Le deuxième photon stabilise la molécule vers l'état  $X^1\Sigma^+(v =_X 0 \text{ ou } 1)$ . Ceci est possible car l'état  $i$  choisi ( $c^3\Sigma^+$ ) est couplé (faiblement) avec l'état  $B^1\Pi$  dû à un couplage spin-orbite, permettant de passer d'une symétrie triplet à une symétrie singulet.
3. Une détection ionique est utilisée et l'ionisation se fait en deux étapes :
  - le même laser que pour la désexcitation vers  $v_X = 0$ , juste décalé temporellement, remonte la population vers l'état  $i$
  - un laser pulsé intense ionise à partir de l'état  $i$

Ainsi, la population dans  $v_X = 0$  est détectée, mais aussi la population dans le niveau intermédiaire  $i$ . Ceci permet d'une part, d'ajuster correctement le premier étage Raman, et d'autre part en regardant les pertes du niveau  $i$  d'optimiser la deuxième étape, et cela avec simplement un laser en plus (et des lignes à retard).

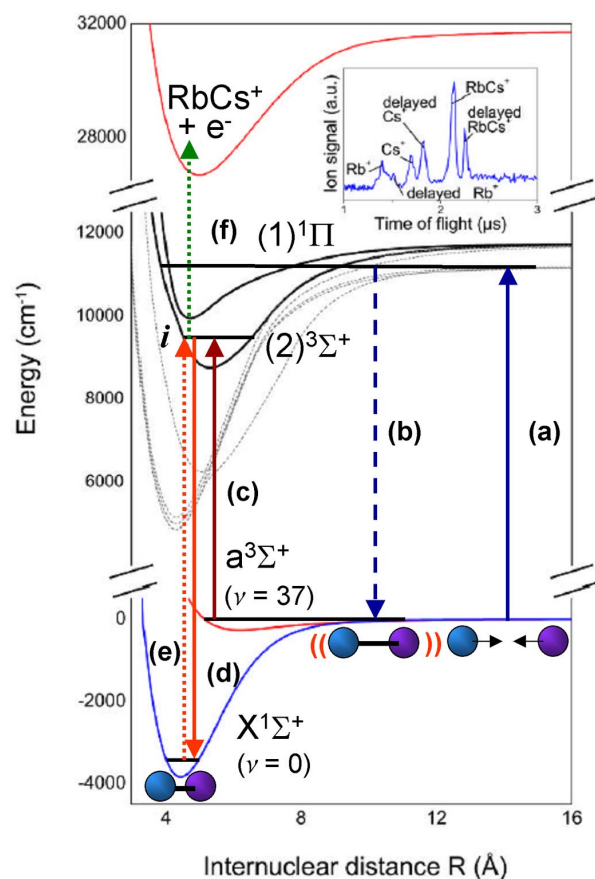
Finalement des molécules polaires dans l'état fondamental de vibration et avec très peu de rotation sont produites. L'efficacité totale n'est pas très grande (fig.6.3) mais pour des molécules hétéronucléaires le taux de photoassociation est déjà intrinsèquement plus faible que pour des molécules homonucléaires<sup>1</sup>, de plus le transfert ne se fait que pour les molécules du niveau  $v_a = 37$  de l'état triplet (ils ne précisent pas si d'autres niveaux sont formés, et dans quelles proportions). L'efficacité de ce transfert est de l'ordre de 6% qui dans un processus Raman incohérent comme celui-ci pourrait être au maximum de 25%<sup>2</sup>. On pourrait réaliser un transfert de type STIRAP ([Winkler et al., 2007, Ospelkaus et al., 2008, Danzl et al., 2008]) avec pratiquement 100% d'efficacité.

---

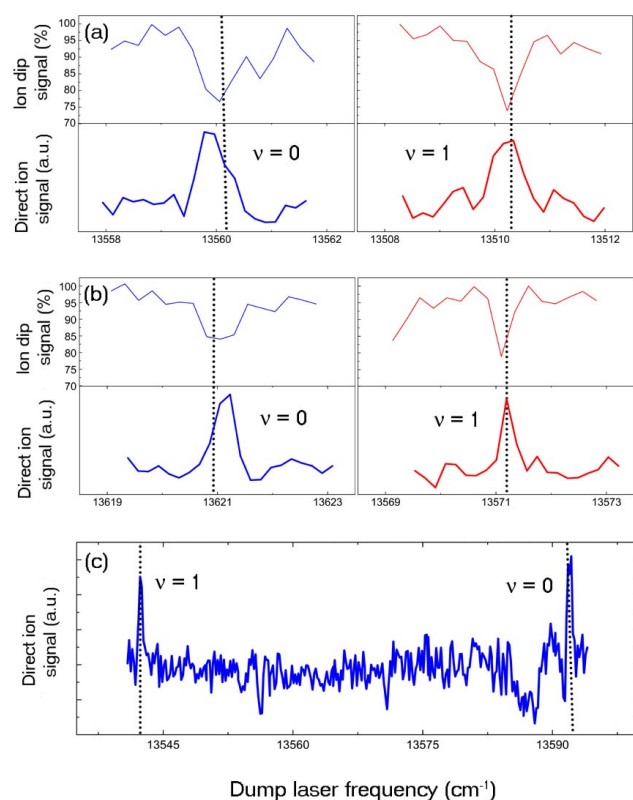
1. Les molécules hétéronucléaires ont des potentiels en  $\frac{C_6}{R^6}$  qui sont de plus courte portée que les homonucléaires et donc les taux de photoassociation, à une distance internucléaire donnée, sont plus faibles. En contre partie, la stabilisation sera plus favorable.

2. En considérant un système en lambda, comme c'est le cas ici, et en couplant les trois niveaux avec deux lasers, à l'équilibre, tous les niveaux sont équipeuplés. Le transfert maximum devrait donc être de 33%.





**FIGURE 6.2** – (Fig.1 de [Sage et al., 2005]) Schéma de la formation et détection. (a) Photoassociation (b) émission spontanée vers l'état triplet (principalement  $v = 37$ ) (c) et (d) transition Raman vers  $v = 0$  par le niveau  $i$  (e) et (f) détection des molécules formées ( $v = 0$ ) également par le niveau  $i$



**FIGURE 6.3** – (Fig.2 de [Sage et al., 2005]) Observation de l'état  $X^1\Sigma^+(v = 0, 1)$  en pertes de l'état  $i$  (haut) et en ions (bas), pour 3 états  $i$  consécutifs (a)  $9754.26 \text{ cm}^{-1}$  (b)  $9814.60 \text{ cm}^{-1}$  et (c)  $9786.10 \text{ cm}^{-1}$  à partir de l'état  $a^3\Sigma^+(v = 37)$ . Chaque donnée est moyennée sur 100 coups.

6.1.3  $Cs_2$  [Danzl et al., 2008]

Bien que ce résultat ne forme pas de molécules dans  $v = 0$  j'ai choisi de le présenter ici, car cela permet d'illustrer la technique dite de STIRAP (STImulated Raman Adiabatic Passage) permettant, à l'aide de deux impulsions laser, de transférer avec une très grande efficacité et de plus de manière cohérente une population d'un niveau donné vers un autre, via un niveau intermédiaire (non peuplé). De plus, pour obtenir les molécules dans l'état fondamental de vibration, il suffira d'une étape supplémentaire qui devrait être beaucoup plus simple<sup>3</sup>, et devrait permettre de produire des molécules ( $Cs_2$ ) dans  $v = 0$ ... D'autres expériences réalisent également un transfert par STIRAP, mais en descendant beaucoup moins en énergie [Winkler et al., 2007, Ospelkaus et al., 2008].

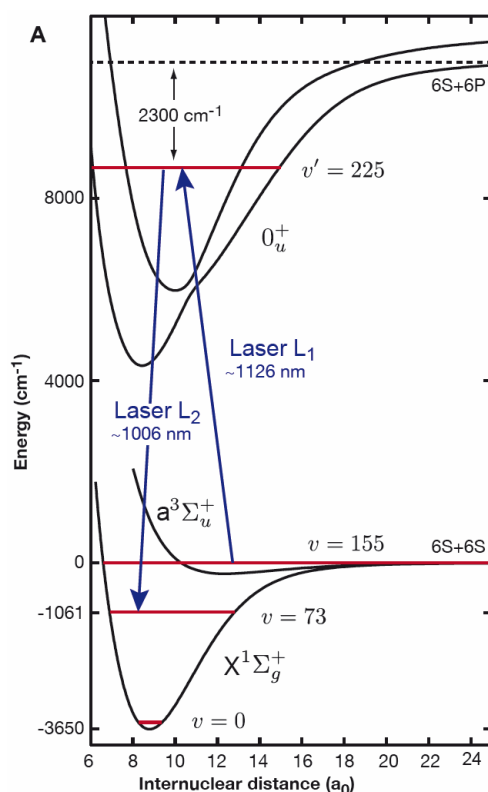


FIGURE 6.4 – (Fig.1 de [Danzl et al., 2008]) Schéma de niveaux moléculaires ( $Cs_2$ ) utilisés pour le transfert STIRAP.

Cette expérience part d'un condensat de Bose-Einstein de Césium dans lequel, par résonance de Feshbach, des molécules sont associées dans un des tout derniers niveaux vibrationnels de l'état fondamental. Ensuite, par transfert STIRAP ces molécules sont transférées vers le niveau  $v_X = 73$  (du  $X^1\Sigma_g^+$ ). C'est le couplage entre les deux potentiels

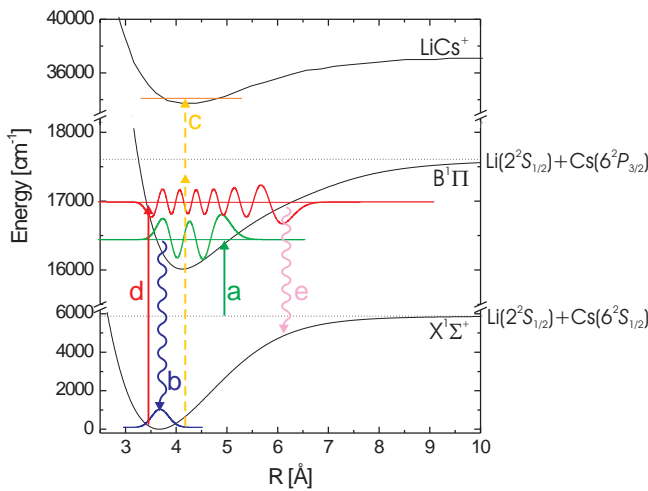
3. Les facteurs de Franck-Condon pour cette première étape sont très peu favorables, et c'est grâce au couplage entre les deux potentiels  $0_u^+$  que le transfert est possible. Par contre, pour la deuxième étape, il sera beaucoup plus simple de trouver des bons facteurs de Franck-Condon pour la montée et la redescente du STIRAP.

$0_u^+$  (limite  $6s + 6p_{1/2;3/2}$ ) qui permet de descendre aussi profondément avec un seul transfert (deux lasers). La plus grosse difficulté expérimentale est d'être capable d'avoir deux lasers de longueurs d'onde très différentes en phase l'un par rapport à l'autre (1126 nm et 1006 nm). Pour cela, les deux lasers sont asservis sur un peigne de fréquences.

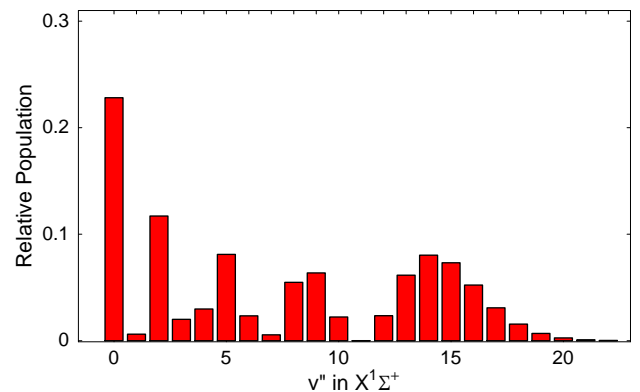
Actuellement, plus de 80% des molécules formées par magnétoassociation sont transférées vers le niveau  $v_X = 73$  de l'état fondamental (avec une énergie de plus de  $1000 \text{ cm}^{-1}$  sous la limite de dissociation). La deuxième étape de transfert STIRAP de  $v_X = 73$  vers  $v_X = 0$  est en cours, et devrait permettre d'obtenir un échantillon dense et froid de molécules dans l'état fondamental, sans vibration ni rotation. Très récemment, des molécules de  $KRb$  ont été formées dans l'état fondamental de vibration et rotation, dans l'état triplet et l'état singulet [Ni et al., 2008].

### 6.1.4 $LiCs$ [Deiglmayr et al., 2008]

Le dernier résultat, pour le moment, consiste en une photoassociation directe, à un photon, à très courte distance ( $R \sim 5 \text{ \AA}$ ), suivi par une émission spontanée vers les derniers niveaux vibrationnels de l'état électronique fondamental ( $X^1\Sigma^+$ ), et de plus les molécules ainsi formées ont très peu d'énergie de rotation. L'expérience est constituée d'un piège



**FIGURE 6.5** — (Fig.1 de [Deiglmayr et al., 2008]) Schéma des différentes transitions utilisées dans l'expérience (voir le texte)



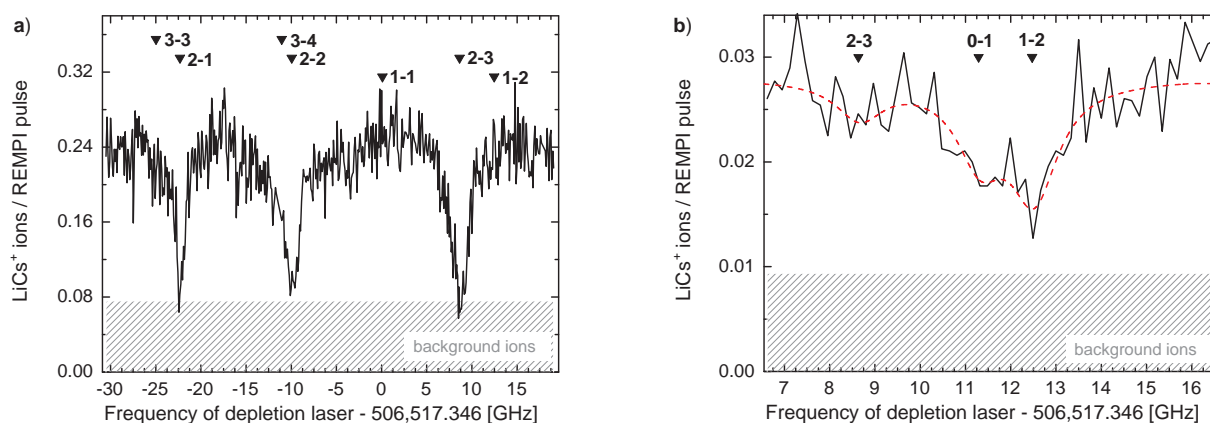
**FIGURE 6.6** — (Fig.3 de [Deiglmayr et al., 2008]) Population relative calculée des niveaux vibrationnels de l'état  $X^1\Sigma^+$  peuplés après émission spontanée depuis le niveau  $v_B = 4$  de l'état  $B^1\Pi$

magnéto-optique pour les deux espèces lithium-césium, avec, pour le césium, un piège en dark SPOT, où le laser repompeur est troué en son centre, laissant au centre du piège les atomes dans l'état hyperfin  $F = 3$ , ce qui permet d'obtenir une plus grande densité d'atomes. Après une étape standard de refroidissement des atomes l'expérience se déroule de la manière suivante (Fig.6.5) :

- a** deux atomes de césium et lithium en collision sont photoassociés sur le niveau  $v_B = 4$   $J_B = 1$  ou 2 de l'état  $B^1\Pi$  à la limite  $Li(2^2S_{1/2}) + Cs(6^2P_{3/2})$  avec un laser Ti:Sa

(946.45 nm).

- b** l'émission spontanée forme des états vibrationnels profonds, voir la figure 6.6, et principalement l'état vibrationnel le plus profond ( $v_X = 0$ ).
- c** Ionisation à deux photons, avec un laser à colorant pulsé (4 mJ par impulsion d'une durée de 7 ns, avec une longueur d'onde entre 575 et 600 nm)
- d** Un laser continu (colorant) excite les molécules ( $v_X = 0 \rightarrow v_B = 14$ ), puis les molécules se désexcitent spontanément (**e**) vers un niveau beaucoup plus élevé, réalisant une perte des molécules. Cela permet de détecter les différents niveaux rotationnels peuplés : avec le laser pulsé (**c**) à une fréquence fixe, le laser continu (**d**) est balayé, et lorsqu'il est résonant avec une transition  $v_X = 0 \ J_X \rightarrow v_B = 12 \ J_B$  il crée une déplétion dans le signal d'ion (fig.6.7).



**FIGURE 6.7** – (Fig.5 de [Deiglmayr et al., 2008]) Spectres de déplétion du signal ionique, avec le laser de photoassociation résonant avec le niveau (a)  $B^1\Pi, v_B = 4, J_B = 2$  et (b)  $B^1\Pi, v_B = 4, J_B = 1$  Les valeurs correspondent aux transitions  $X^1\Sigma^+, v_X = 0, J_X \rightarrow B^1\Pi, v_B = 12, J_B$ . Dans la figure (b) la courbe - - - correspond à une simulation du spectre.

Finalement, des molécules dans une distribution de niveaux ro-vibrationnels très profonds sont créées, avec un taux de formation de l'ordre de  $5 \times 10^3$  molécules/s, et pour le niveau le plus profond (électronique, vibration et rotation,  $v_X = 0 \ J_X = 0$ ) un taux de  $10^2$  molécules/s, démontrant pour la première fois la formation de molécules froides dans tous les degrés de liberté.

## 6.2 Pompage optique et refroidissement vibrationnel

A l'aide de notre nouvelle détection large bande et non sélective de l'état singulet du fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ), détaillée dans la partie 2.4.3.b, nous avons recherché des schémas de photoassociation formant des molécules dans des états profonds du singulet. Nous avons essayé une excitation à deux photons vers des potentiels doublement excités comme dans l'article [Nikolov et al., 2000]. Nous avons aussi cherché des molécules formées après un cycle de photoassociation-émission spontanée suivi d'une réexcitation vers un potentiel conduisant après désexcitation à peupler des niveaux de vibration plus profonds, suivant l'article [Sage et al., 2005]. Finalement, en utilisant un seul laser, nous avons cherché et démontré de nouvelles raies de photoassociation (partie 4.1).

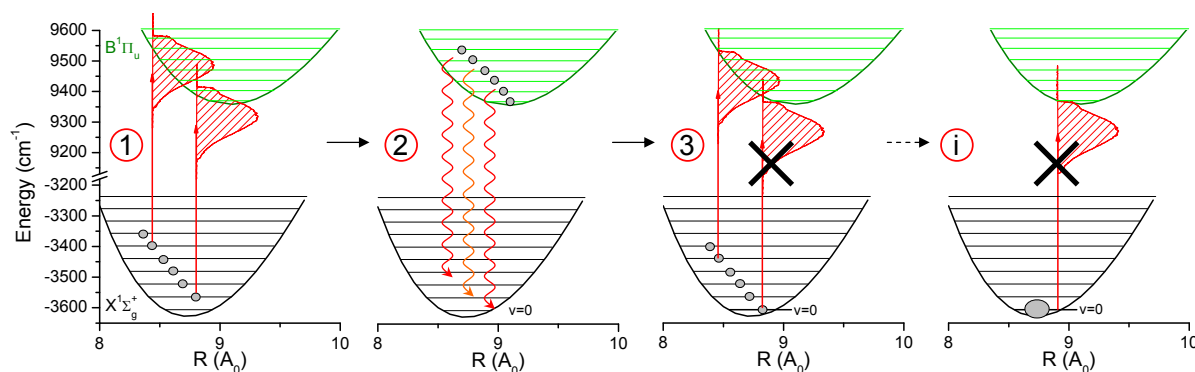
Nous avons, par cette détection large bande, trouvé une manière efficace de former une distribution de population dans les niveaux  $v_X = 1 - 10$  de l'état fondamental après une photoassociation directe (cf.4.1). Les expériences et les simulations avec un laser large spectralement (femtoseconde, laser à fibre) ont montré que l'on pouvait réaliser une redistribution à travers les différents niveaux vibrationnels (cf. partie 5.2 p.90). En couplant ces deux résultats, nous avons pu réaliser un pompage optique efficace, et transférer pratiquement toute la distribution initiale ( $v_X = 1 - 10$ ) vers le niveau vibrationnel le plus profond ( $v_X = 0$ ). Pour cela nous utilisons un laser femtoseconde que nous façonnons de manière à rendre le niveau  $v_X = 0$  noir, c'est à dire n'absorbant pas de photon. Il s'agit de supprimer les fréquences correspondant à l'excitation des transitions à partir du niveau  $v = 0$ . Ainsi, après redistribution des populations par pompage optique avec le laser femtoseconde, les molécules s'accumulent dans cet état noir, on réalise le refroidissement vibrationnel de celle-ci [Viteau et al., 2008].

La figure 6.8 schématise le pompage optique, appliqué pour exemple dans nos conditions, mais pouvant être appliqué à de très nombreux systèmes. Les étapes sont les suivantes :

- (1) Une distribution de niveaux vibrationnels est peuplée initialement. Un laser large bande excite les niveaux vibrationnels de l'état fondamental ( $X$ ) vers des niveaux d'un état excité ( $B$ )
- (2) Par émission spontanée, ces niveaux peuplés se désexcitent vers les niveaux de l'état fondamental, en fonction du principe de Franck-Condon (fig 6.9 B). La population initiale est redistribuée dans différents niveaux vibrationnels de l'état fondamental.
- (3) En ce qui concerne le niveau sans vibration ( $v_X = 0$ ) le façonnage appliqué au laser (fig 6.9 A), empêche de réaliser une transition à partir de ce niveau, qui est considéré "noir" par rapport au laser.

⋮

- (i) Au bout de  $i$  itération des processus ci-dessus (répétition des étapes (1) et (2)), toute la population peut être accumulée dans l'état noir  $v_X = 0$ , les molécules sont froides en vibration.



**FIGURE 6.8** – Schéma du pompage optique et refroidissement vibrationnel. (1) excitation des niveaux par le laser femtoseconde, (2) l'émission spontanée redistribue la population dans l'état  $X$ , (3) le façonnage du laser enlève les fréquences correspondant aux transitions partant de  $v_X = 0$ , (i) les étapes (1) et (2) sont répétées  $i$  fois jusqu'à ce que toute la population soit accumulée dans le niveau  $v_X = 0$ .

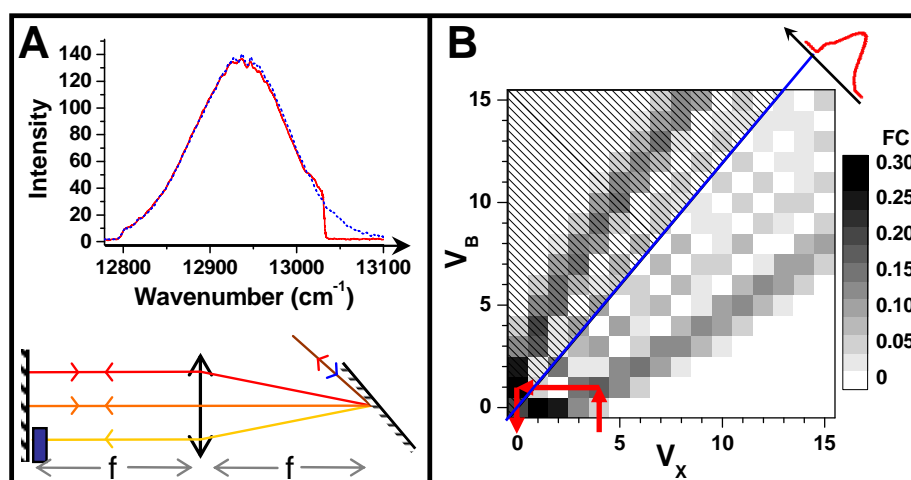
### 6.2.1 Expérience

Notre premier choix, suite aux tests expérimentaux effectués et aux simulations (cf.5.2 p.90 et 5.2.2 p.99), était d'utiliser le premier potentiel accessible ( $A^1\Sigma_u^+$ ), car il est très bien isolé de tous les autres potentiels. Par contre ses facteurs de Franck-Condon ne favorisent pas une désexcitation (spontanée) vers le niveau  $v_X = 0$  (cf.6.2.3) et il faut un laser trop infrarouge ( $> 1250$  nm) que nous ne possédions pas. Nous avons donc choisi le potentiel suivant en énergie ( $B^1\Pi_u$ ), qui est accessible avec le laser femtoseconde (sur la plage "bleue" du laser  $\sim 717$  nm), et qui présente de très bons facteurs de Franck-Condon avec l'état fondamental ( $X^1\Sigma_g^+$ ) [Diemer et al., 1989]. Nous avons réalisé le pompage optique en partant de la distribution vibrationnelle des niveaux (entre  $v_X = 1$  et 10) formée à partir de la photoassociation sur une des raies nouvellement identifiées (cf. 4.1 p. 77,  $J = 8$ )<sup>4</sup>. Pour rendre l'état  $v_X = 0$  noir avec le laser femtoseconde, nous avons utilisé un façonnage spectral très simple. Nous avons enlevé toutes les énergies supérieures à la transition  $v_X = 0 \rightarrow v_B = 0$  (fig.6.9). Pour cela, nous avons façonné le laser avec un montage en ligne 4-f repliée (fig 6.9 A). Après dispersion par un réseau, le faisceau laser est collimaté par une lentille, dans le plan de Fourier (à  $2f$ ) le spectre du laser est dispersé spatialement, et les longueurs d'onde désirées sont bloquées dans ce plan (ici simplement avec un papier noir), ensuite avec un miroir (ligne repliée) le faisceau revient sur lui-même et les différentes longueurs d'ondes sont recombinées par le réseau (voir la partie 2.3.1.a pour plus de détails).

Le façonnage du laser femtoseconde est décrit par la figure 6.9. Deux points sont importants dans ce façonnage pour la réalisation efficace du refroidissement vibrationnel. Premièrement quand la branche supérieure de la parabole de Franck-Condon est bloquée, un niveau vibrationnel (du  $B$ ) plus bas est excité par rapport à celui de départ (du  $X$ ). Le laser femtoseconde réalise les transitions  $v_X \rightarrow v_B$  avec  $v_B < v_X$ , et donc (généralement)

4. Nous avons utilisé pour toute cette étude la raie  $J = 8$  car c'est celle qui présente le signal le plus important.

l'énergie de vibration diminue à chaque photon absorbé. Ensuite, les molécules se désexcitent par émission spontanée en suivant les facteurs de Franck-Condon. Deuxièmement, une fois que les molécules sont dans le niveau  $v_X = 0$ , la coupure doit également enlever les transitions entre ce niveau et tous les autres, rendant noir cet état,  $v_X = 0$ , pour le laser femtoseconde. Donc, au final, le laser femtoseconde façonné permet de redistribuer la population des niveaux vibrationnels, en favorisant une diminution du niveau de vibration, et de plus, il permet d'accumuler les molécules dans le dernier niveau, réalisant ainsi le refroidissement vibrationnel.



**FIGURE 6.9** – Façonnage du laser femtoseconde : **A** (haut) spectre du laser femtoseconde avant (pointillés bleus) et après (rouge) façonnage **A** (bas) schéma de la ligne 4-f (cf.2.3.1.a) **B** Facteurs de Franck-Condon entre le potentiel X et B, indiqués en niveaux de gris, la zone hachurée schématise la coupure du laser. Les flèches rouges représentent le chemin de repompage pour  $v_X = 4$  le plus probable :  $v_X = 4 \rightarrow v_B = 1$ , l'émission spontanée se fait principalement en  $v_B = 1 \rightarrow v_X = 0$ . Ensuite, le façonnage du laser ne permet plus de réaliser de transition à partir de  $v_X = 0$ , les molécules s'y accumulent.

Sur la fig. 6.10 on compare deux spectres d'ionisation avec et sans le laser de refroidissement (laser femtoseconde), en photoassociant sur la raie considérée ( $J = 8$  à  $11730.1245 \text{ cm}^{-1}$ ). Pour la détection des niveaux vibrationnels du X, nous utilisons une détection REMPI, passant par l'état  $C^1\Pi_u$  (cf. 4.1.1.b p.79). Sans le laser femtoseconde (en gris), la population initialement créée par la photoassociation (cf. 4.1) est principalement constituée d'une distribution de niveaux entre  $v_X = 1 - 8$ . Ensuite, lorsque le laser femtoseconde est ajouté (en rouge) essentiellement le niveau  $v_X = 0$  est peuplé, avec une pureté de l'ordre de  $65\% \pm 10$ . Cette incertitude vient principalement de la méconnaissance du mécanisme d'ionisation à deux photons (cf.2.4). Le laser de détection avait ici une puissance relativement faible comparé au deuxième spectre de la figure 6.10 (sous les  $-\cdot-\cdot-$ ) réalisé avec beaucoup plus de puissance. On voit que l'on ne peut pas comparer les intensités relatives des différentes raies. Ceci pose un problème important pour retrouver les populations dans les différents niveaux vibrationnels et donc de quantifier précisément l'efficacité du refroidissement vibrationnel.

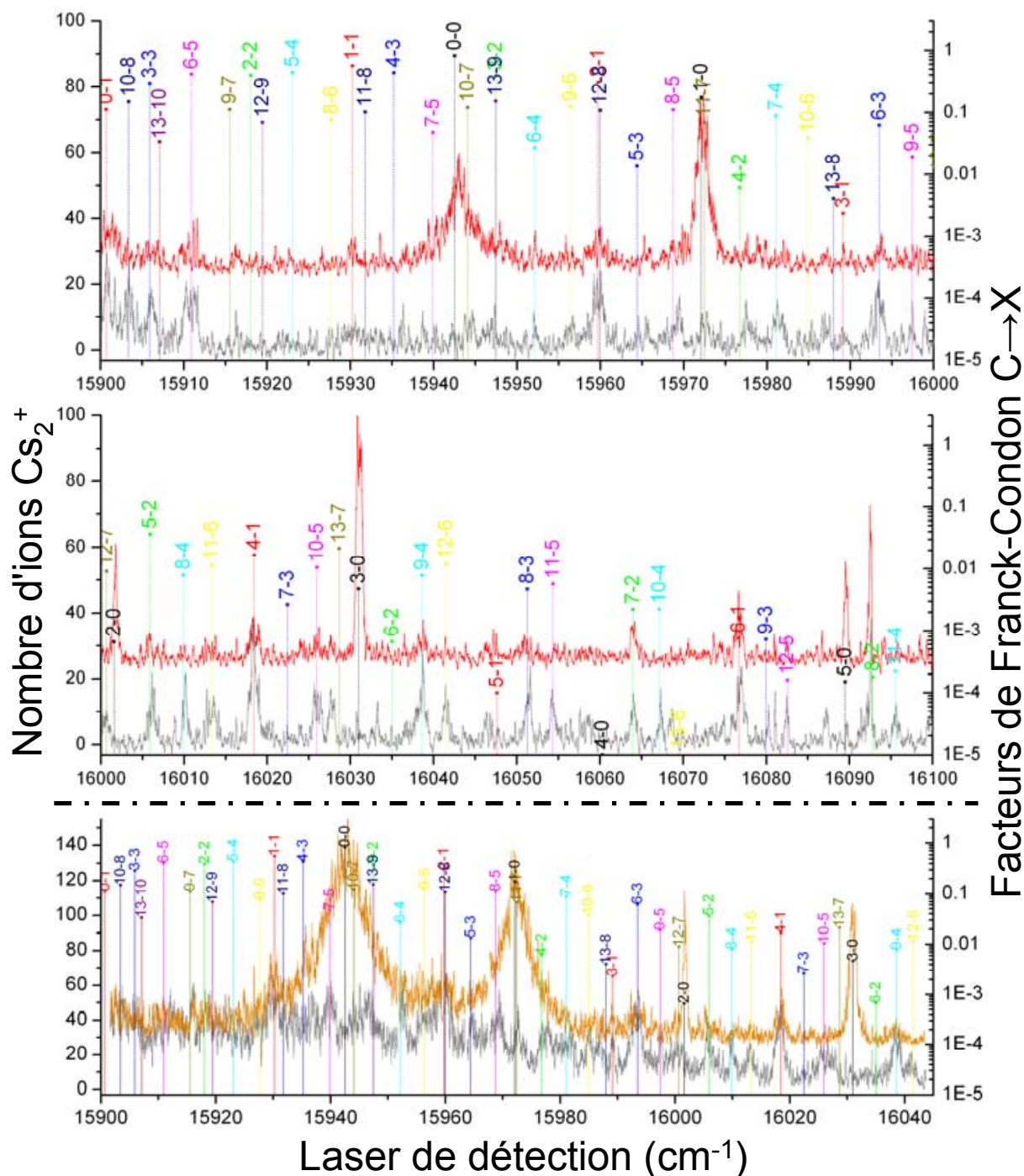
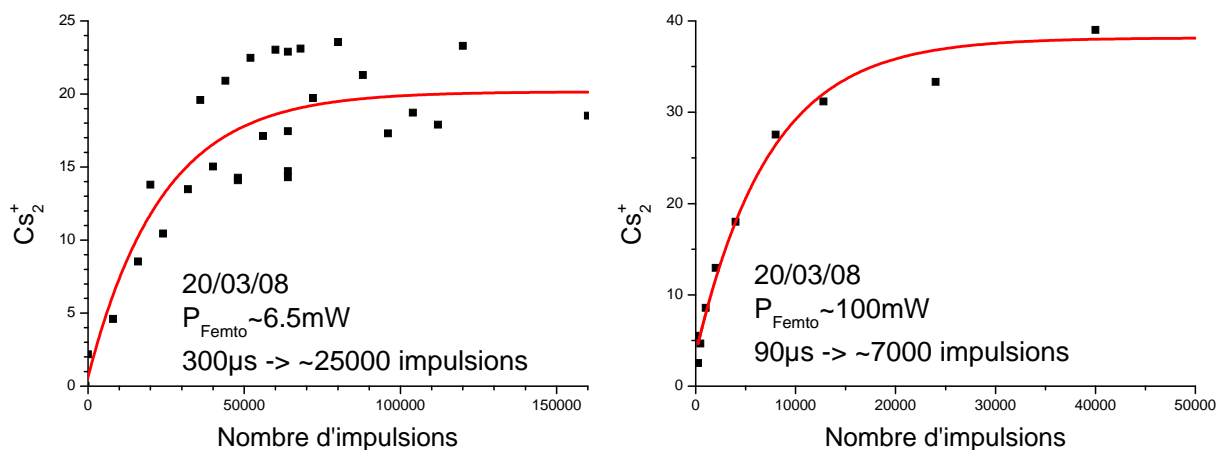


FIGURE 6.10 – Spectres d'ionisation, (gris) sans, (rouge et orange) avec le laser femtoseconde. Les facteurs de Franck-Condon pour les transitions  $X \rightarrow C$  sont indiqués en échelle logarithmique [Raab et al., 1982], sur le spectre avec un offset de +25 a été ajouté. La courbe du bas (gris+orange sous les - · - ·) a été prise le même jour, mais avec une puissance de détection plus importante.



Pour comprendre l'effet d'accumulation dans le mécanisme de refroidissement, nous avons étudié l'évolution de la population dans le niveau vibrationnel  $v_X = 0$  en fonction de la durée d'application du laser femtoseconde. Cette étude a été réalisée en photoassociant sur la raie  $J = 8$  et en fixant le laser de détection sur la raie  $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0$ . La durée d'application et le nombre d'impulsions<sup>5</sup> du laser sont contrôlés par un modulateur acousto-optique (AOM). Nous contrôlons, également avec l'AOM, la puissance du laser. Nous avons réalisé deux séries de mesures avec la puissance disponible maximum ( $\sim 100$  mW) et avec une puissance plus faible ( $\sim 6.5$  mW). Pour les 2 puissances nous observons une évolution exponentielle du nombre de molécules détectées en fonction du temps. Nous pouvons remarquer que le nombre de molécules maximum dans les deux séries n'est pas le même. Cela provient des fluctuations coup à coup, très importantes dans ces expériences. En effet la puissance et la fréquence des 3 lasers Ti:Sa (photoassociation), femtoseconde (refroidissement) et pulsé (détection) ne sont pas vraiment contrôlées, surtout pour le laser pulsé, par contre, par rapport à ces fluctuations, les fluctuations du nombre d'atomes dans le piège sont négligeables. Comme il n'y a pas de saturation avec puissance du laser femtoseconde, les deux temps caractéristiques obtenus devraient être proportionnels aux deux puissances laser appliquées. Or nous observons, sur la figure 6.11 une grande différence. Ceci doit provenir d'une part des fluctuations, qui donnent une incertitude sur les temps caractéristiques importante et d'autre part il faut prendre en compte le taux d'extinction du modulateur acousto-optique, car la plupart du temps de l'expérience le modulateur est "coupé". Or l'extinction n'étant pas totale, la partie restante perturbe la mesure temporelle.

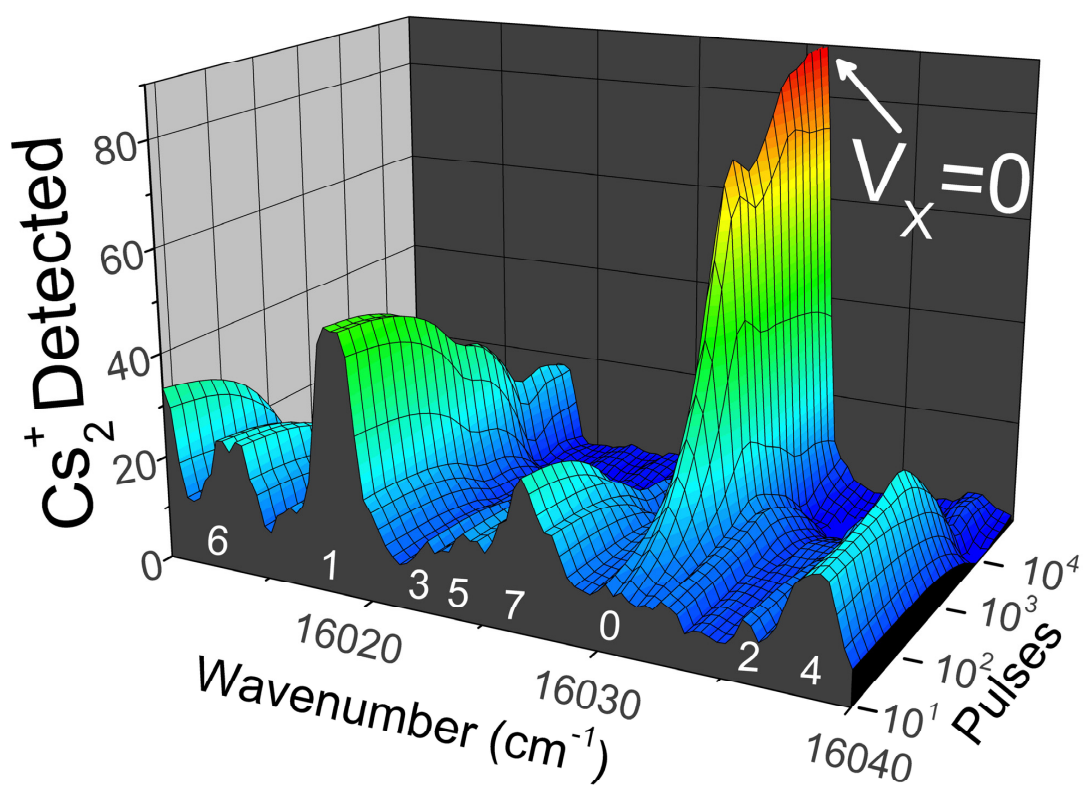


**FIGURE 6.11** – Etude temporelle de la population dans le niveau  $v_X = 0$  pour deux puissances du laser femtoseconde, 6.5 mW à gauche et 100 mW à droite. la ligne rouge est un ajustement exponentiel, avec les temps caractéristiques (nombres d'impulsions) indiqués sur chaque figure.

Pour compléter cette étude temporelle nous l'avons recommencée en réalisant un spectre de détection pour différentes durées du laser femtoseconde (Fig.6.12). Comme la réalisation

5. La coupure du modulateur acousto-optique est de l'ordre de 20 ns, mais non cadencée sur la répétition du laser, on a donc une incertitude sur le nombre d'impulsions d'environ  $\pm 3$ , ce qui est totalement négligeable ici.

des spectres d'ionisation est beaucoup plus longue que de prendre un point par durée d'exposition au laser femtoseconde, nous n'avons pas réalisé l'expérience à beaucoup de temps différents. De plus les fluctuations sont très importantes<sup>6</sup>. Au final, on voit que l'on transfère presque toute la population des niveaux vibrationnels (ici  $v = 1 - 7$ ) vers le niveau  $v = 0$  qui, comme l'étude précédente (fig. 6.11) évolue de manière exponentielle. Nous retrouvons un résultat très similaire avec la simulation numérique que je vais à présent décrire.

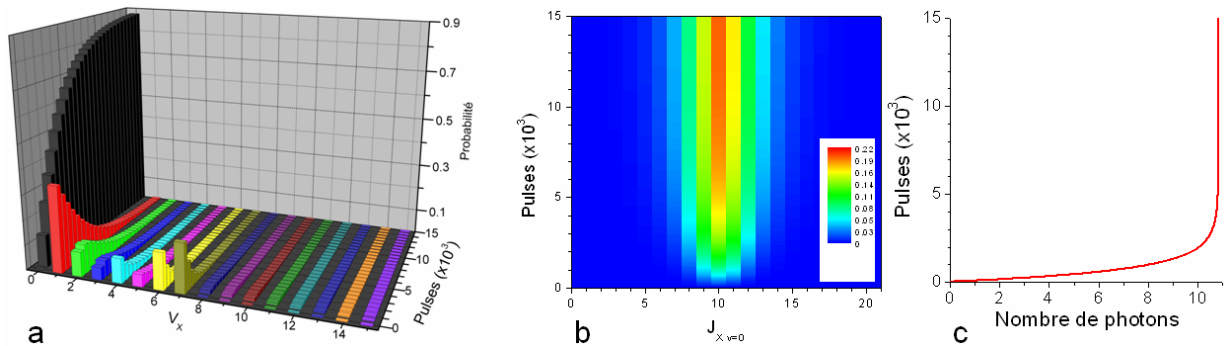


**FIGURE 6.12** – Spectres d'ionisation pour différents temps (nombres d'impulsions) d'application du laser femtoseconde. Les niveaux  $v_x$  sont indiqués en blanc. Pour réaliser cette figure, quatre spectres (pour 80, 1600, 12000 et 80000 impulsions) sont interpolés (suivant l'axe temporel), suivant l'axe de l'énergie (Wavenumber), pour plus de clarté, le nombre de points affichés est beaucoup plus faible que celui des spectres originaux.

6. La figure en 3D a été réalisée à partir du logiciel Origin, avec 4 spectres seulement. Il faut faire très attention car Origin interpole entre chaque spectre, d'une manière que je n'ai pas trouvée très claire, il vaut mieux rajouter des spectres "à la main" (moyennés) pour l'aider, ou utiliser un autre logiciel...

## 6.2.2 Simulation

Pour bien comprendre et analyser nos résultats, nous avons repris la simulation réalisée pour l'étude du dépompage et de la destruction des molécules (cf. partie 5.2.2). Dans cette simulation, nous considérons deux potentiels, ici le potentiel de l'état  $B^1\Pi_u$  nous servant d'état intermédiaire pour le pompage (donné dans l'article [Diemer et al., 1989]) et bien sûr le potentiel de l'état fondamental  $X^1\Sigma_g^+$ . On réalise un calcul séquentiel, avec chaque impulsion du laser femtoseconde : à partir d'une distribution de population dans les niveaux de l'état  $X$ , nous calculons la probabilité d'excitation vers les niveaux de l'état  $B$  en prenant en compte le profil et l'intensité du laser et les facteurs de Franck-Condon des transitions. Puis simplement avec les facteurs de Franck-Condon, nous regardons la désexcitation vers les niveaux de l'état  $X$ . Nous répétons ces étapes d'excitation-émission spontanée en boucle, en négligeant l'absorption d'un second photon, et l'accumulation de la cohérence entre chaque impulsion laser. Pour cette simulation, nous avons ajouté, par rapport à celle effectuée sur le dépompage, la rotation et l'estimation du nombre moyen de photons absorbés/émis. La rotation est ajoutée en considérant les facteurs de Hönl-London (cf.1.3.3.c), normalisés à l'unité pour travailler avec des probabilités. Pour estimer le nombre moyen de photons absorbés, nous regardons simplement la probabilité d'être dans les niveaux excités avant l'étape de désexcitation, que nous sommes pour chaque impulsion. Nous avons réalisé la simulation en prenant une population initiale proche de



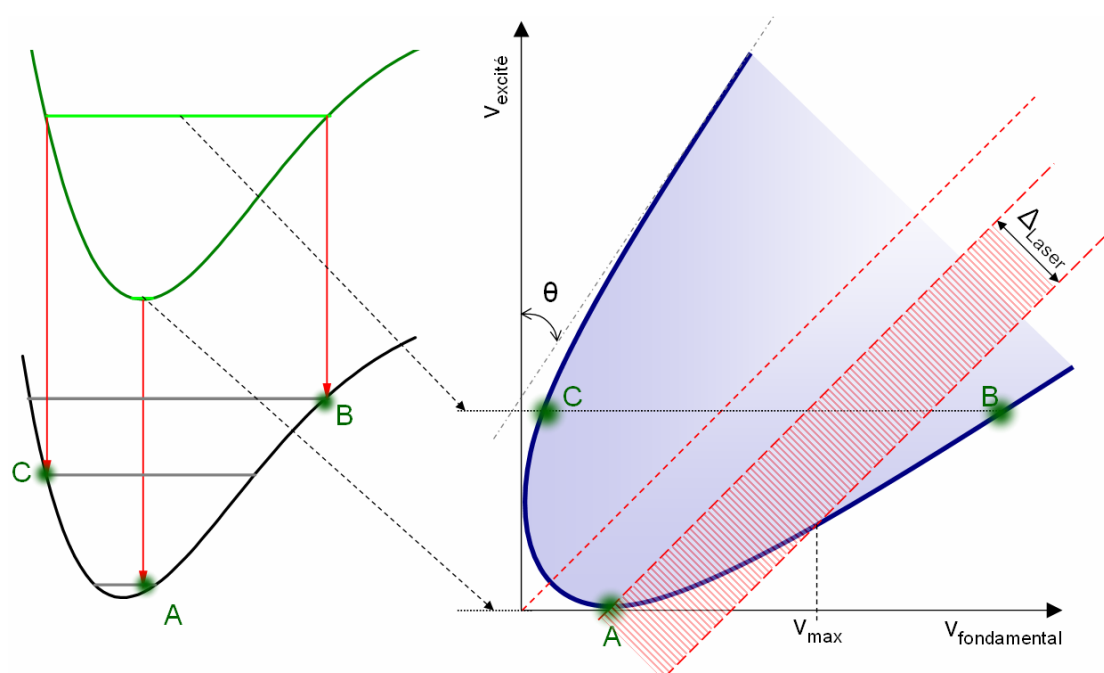
**FIGURE 6.13** – Simulation de l'évolution temporelle, avec une population initiale proche de celle observée expérimentalement sur la figure 6.12 et dans le niveau  $J_X = 10$  pour chaque  $v$ . L'évolution **a** de la vibration, **b** de la rotation pour  $v_X = 0$  et **c** du nombre de photons absorbés.

celle observée expérimentalement (sur la fig.6.12), et un niveau rotationnel (le même pour tout les  $v$ ). Sur la fig. 6.13 (a) on voit l'évolution de la population des différents niveaux vibrationnels en fonction du nombre d'impulsions. Après 15 000 impulsions plus de 85% de la population est accumulée dans  $v_X = 0$ , il reste un peu de population dans  $v_X = 1$  ( $< 15\%$ ) et tous les autres niveaux sont quasiment dépeuplés. La rotation n'est pas trop influencée, elle est juste légèrement étalée (fig. 6.13 (b)). D'un niveau  $J$  donné initialement (ici  $J_X = 10$ ) la population finit sur une distribution (pratiquement gaussienne) d'une largeur de 3 ou 4  $J$  maximum. La simulation montre également que pour réaliser le pompage optique, seul un petit nombre de photons (absorbés et émis) est nécessaire (une dizaine pour

ce cas, voir la figure 6.13 (c) ), n'induisant pas un chauffage (en translation) important<sup>7</sup>.

### 6.2.3 Critères principaux pour la réalisation du refroidissement vibrationnel

Dans cette partie, je présente les principaux critères pour réaliser un refroidissement vibrationnel efficace, en prenant en compte seulement deux potentiels électroniques et un façonnage très simple comme celui que nous avons mis en place, avec juste une coupure sur les énergies élevées. On peut bien sûr, avec un façonnage plus fin, améliorer le refroidissement, mais il faut faire l'étude cas par cas. A l'aide de la figure 6.14 voici différents



**FIGURE 6.14** – Schématisation des facteurs de Franck-Condon par une parabole. A gauche, deux courbes de potentiels, permettant de comprendre la construction de la parabole (p.196 de [Herzberg, 1950]). A droite, le point A correspond à l'intersection (ou le minimum) de la parabole avec l'axe des abscisses. Les --- représentent des lignes d'équi-énergie. Le laser est représenté par la zone hachurée

critères permettant d'obtenir un refroidissement efficace de la vibration :

- Il faut, bien sûr, avoir la source avec les bonnes caractéristiques, longueur d'onde, largeur spectrale et puissance...
- Le potentiel utilisé doit être isolé, c'est à dire qu'il doit se désexciter dans l'état fondamental uniquement.

7. On pourrait limiter ce chauffage par absorption des photons, en utilisant deux faisceaux contrepropagants. Ceci sera certainement indispensable dans le cas du refroidissement de la rotation, où un plus grand nombre de photons est nécessaire.

- Le minimum de la parabole, i.e. pour  $v_{excité}$  (point A), doit être le plus proche possible de  $v_{fondamentale} = v_X = 0$ . En effet on ne pourra pas refroidir efficacement sous ce point. (dans notre cas, l'intersection se fait sur  $v_X = 1$  ce qui permet de transférer efficacement la population sur  $v_X = 0 - 1$ .) Il faut couper toutes les énergies supérieures à ce point, car si la coupure est en dessous de ce point, la désexcitation peut se faire sur un niveau plus élevé que celui de départ.
- Le nombre de niveaux ( $v_{max}$ ) accessibles dépend de la largeur laser ( $\Delta_{laser}$ ).
- L'angle de la partie haute de la parabole ( $\theta$ ) donne une idée du nombre de photons nécessaire pour atteindre les états noirs. Plus il est petit, c'est à dire plus la branche supérieure de la parabole est raide, plus la diminution moyenne du niveau de vibration, à chaque étape, sera rapide.

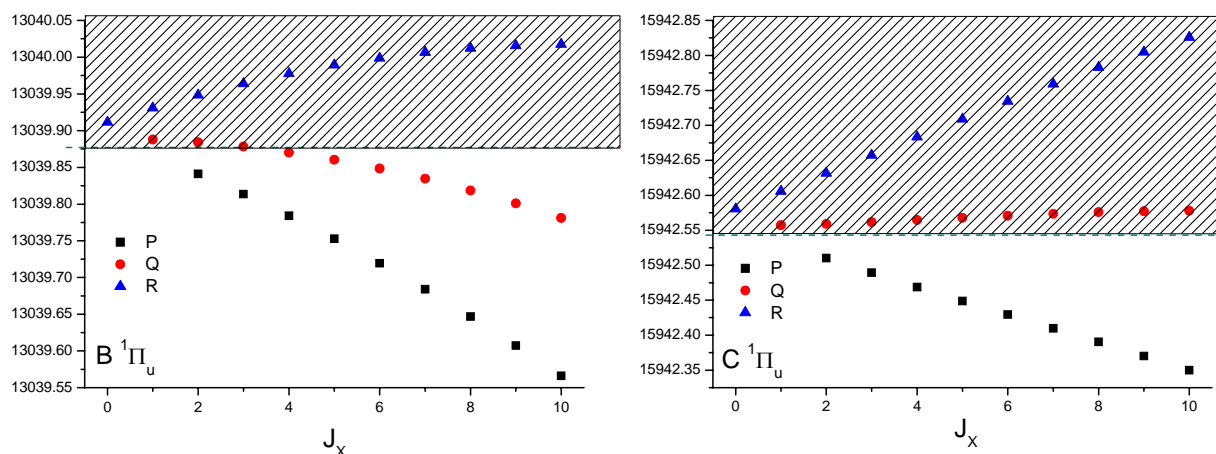
Ces différents critères sont donnés à partir des facteurs de Franck-Condon. Les critères les plus importants sont de deux ordres. D'une part il faut que les deux potentiels forment une transition "fermée" c'est à dire où les transitions se font seulement entre ces deux potentiels. D'autre part, que les deux potentiels aient la forme la plus proche possible. Par contre, il ne faut pas qu'ils soient trop face à face, car dans ce cas, il n'y a plus qu'une seule branche à la "parabole", empêchant de favoriser la diminution du niveau vibrationnel à chaque étape. Ces différents critères donnent juste une idée des potentiels à rechercher pour la réalisation du refroidissement vibrationnel, mais il faut étudier chaque cas individuellement.

### 6.2.4 Extension au refroidissement de la rotation

Pour étendre la méthode de refroidissement vibrationnel au refroidissement de la rotation, il faut considérer les transitions entre niveaux de rotation. Celles-ci sont plus restrictives, car on ne peut changer que de  $\Delta J = 0, \pm 1$  le niveau rotationnel avec chaque photon absorbé ou émis (voir 1.3.3.c). Par contre, si on trouve une transition fermée en  $v$ , comme dans le cas du refroidissement vibrationnel, on peut réaliser assez simplement ce refroidissement en sélectionnant seulement la branche  $P$ , où  $J_{i+1} = J_i - 1$ . Pour cela, il suffit de couper les deux autres branches, avec un façonnage du laser, comme pour la vibration, où l'on coupe les plus grandes énergies. Sur la branche  $P$  pour chaque photon absorbé on perd un niveau de rotation, ensuite l'émission spontanée se fait avec  $\Delta J = 0 \pm 1$ . Au total on a, à l'impulsion  $i$ ,  $J_i = J_{i-1}, J_{i-1} - 1$ , ou  $J_{i-1} - 2$ , ce qui diminue en moyenne la rotation. Pour le  $Cs_2$ , dans le cas de l'état  $B^1\Pi_u$ , l'énergie de la branche  $Q$  décroît avec la rotation, on ne peut donc pas l'exclure complètement avec une simple coupure en énergie (fig.6.15). Par contre sur l'état  $C^1\Pi_u$  la branche  $Q$  est croissante, ce qui permet de garder seulement la branche  $P$  accessible par le laser de refroidissement.

#### 6.2.4.a Exemple de refroidissement de la vibration et de la rotation

En utilisant la simulation, j'ai cherché un moyen efficace de refroidir la vibration **et** la rotation, tout en conservant un façonnage très simple, avec une coupure en énergie. Pour réaliser un pompage de la rotation, il faut rester le plus possible sur une transition fermée en  $v$ , or avec un façonnage simple il est possible de rendre seulement la branche  $P$  accessible



**FIGURE 6.15** – *Energie pour des transitions rotationnelles, entre  $v' = 0$  et  $v'' = 0$ . A gauche l'état  $B^1\Pi_u$  et à droite  $C^1\Pi_u$ . On voit que si nous coupons les transitions à partir d'une énergie donnée (lignes - -), sur l'état C on peut facilement isoler la branche P, alors que sur l'état B la branche Q est coupé seulement pour des niveaux  $J < 4 - 5$ .*

par le laser, mais uniquement pour une transition entre deux niveaux rotationnels donnés (par exemple  $v_X = 0 \rightarrow v_B = 0$ ). Donc, si une partie de la population peut, lors du pompage de la rotation, sortir de cette transition, le contrôle sur la rotation est perdu, pouvant conduire ainsi à une redistribution dans des niveaux de rotation plus élevés. Pour pallier à cette difficulté, j'ai testé avec la simulation, un refroidissement avec 2 lasers, en partant d'une distribution de niveaux vibrationnels proche de celle expérimentalement observée, et d'un niveau de rotation  $J = 10$  (fig.6.16) :

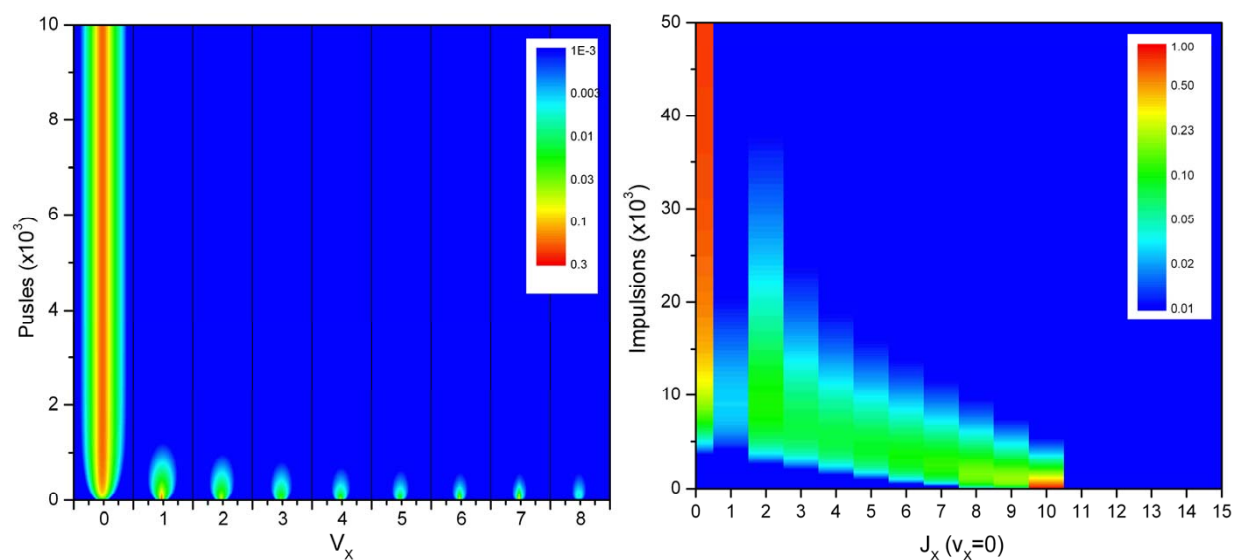
- 1 Comme déjà réalisé expérimentalement, la population est transférée dans le niveau  $v_X = 0$  (sans s'occuper de la rotation), via l'état  $B^1\Pi_u$ . Ainsi, très efficacement, en moins de 10 000 impulsions (moins de 5 photons sont absorbés), plus de 87% de la population peut être accumulée dans ce niveau.
- 2 Ensuite (ou en même temps) la rotation est refroidie, mais cette fois en passant par l'état  $C^1\Pi_u$  qui a un très bon facteur de Franck-Condon pour la transition  $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0$ . Ainsi plus de 72% de la population initiale est transférée dans le niveau  $v = 0 - J = 0$  avec 50 000 impulsions (environ 25 photons absorbés).

Cette méthode demande deux lasers différents qu'il faut façonner indépendamment. Cela complique l'expérience, mais permet en découplant la vibration et la rotation, d'avoir un façonnage large spectralement (mais pas trop précis) pour la vibration, et un façonnage plus précis pour la rotation (mais plus étroit spectralement)<sup>8</sup>. De plus, dans notre cas l'état B est très bien adapté pour refroidir la vibration, mais pas pour la rotation. A l'inverse l'état C ne permet pas de bien refroidir la vibration, car il possède seulement 13 niveaux

8. Il semble très compliqué de réaliser un façonnage qui offre la très grande largeur spectrale nécessaire pour le refroidissement vibrationnel et en même temps la finesse spectrale pour résoudre la rotation. Avec un calcul simple pour une ligne  $4 - f$  dispersant  $200 \text{ cm}^{-1}$  et avec une résolution de l'ordre de l'écart entre 2 transitions rotationnelles successives ( $< 0.02 \text{ cm}^{-1}$  soit 600 MHz), c'est à dire qu'il faut séparer à mieux que  $100 \mu\text{m}$  les 2 transitions, pour cela il faut disperser le faisceau sur ... plus d'un mètre!

de vibration (les suivants prédissocient) mais surtout car ses facteurs de Franck-Condon avec l'état fondamental ne présentent pas deux branches de parabole, ne permettant pas de favoriser la diminution de la vibration. Par contre il permet, à partir du niveau de vibration  $v_X = 0$ , de refroidir la rotation en utilisant la transition  $v_X = 0 \rightarrow v_C = 0$ .

Ici, j'ai fait la simulation (pour simplifier) d'un laser puis l'autre, mais on peut normalement refroidir en même temps la vibration et la rotation en envoyant simultanément les deux lasers. De plus avec des façonnages plus complexes (ici, le façonnage consiste uniquement à couper les énergies à partir d'une certaine valeur) on peut certainement améliorer le refroidissement (en efficacité, et en nombre de photons absorbés) en choisissant les transitions qui auront les meilleurs facteurs de Franck-Condon pour redescendre favorablement à chaque étape vers des niveaux le plus bas possible.



**FIGURE 6.16** – Simulation de l'évolution temporelle des niveaux ro-vibrationnels. A gauche, un premier refroidissement de la vibration dans le niveau  $v_X = 0$  (avec une population initiale proche de celle expérimentale, dans le niveau  $J = 10$ ) est réalisé en passant par l'état  $B^1\Pi_u$ . Deuxièmement, à droite, en repartant de la population finale de la figure de gauche, avec  $J = 10$ , la rotation est refroidie mais en utilisant le potentiel  $C^1\Pi_u$ . Le façonnage est fait de manière à conserver seulement la branche P voir fig.6.15

## 6.3 Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents résultats ayant permis l'obtention de molécules sans vibration, précédemment formées par association d'atomes froids. Ces expériences ne permettent pas d'obtenir des nombres de molécules et des densités importantes.

Dans ce travail, nous avons exploité une nouvelle idée permettant de former un nombre important de molécules sans vibration, dans l'état fondamental. Pour cela, nous utilisons un laser de large bande spectrale, qui permet de réaliser un pompage optique, modifiant la distribution des populations des différents niveaux de vibration. Par façonnage des impulsions, il est possible de rendre "noir" le niveau sans vibration. Cela conduit à accumuler les molécules dans cet état, conduisant au refroidissement vibrationnel.

Nous avons utilisé pour cette première démonstration un laser femtoseconde. Nous n'utilisons pas la propriété temporelle du laser femtoseconde, mais uniquement son aspect large bande spectrale. De même que la cohérence du laser n'est pas utile pour ce mécanisme, l'excitation des niveaux vibrationnels étant réalisée au moment d'une impulsion (dans un régime de champ faible) tel qu'après cette excitation, tous les niveaux se soient désexcités avant l'arrivée de l'impulsion suivante, empêchant l'accumulation de la cohérence entre les différentes impulsions. De simples diodes ou lampes, avec une intensité spectrale de l'ordre de  $15 \text{ nW/cm}^2/\text{MHz}$ , pourraient donc remplacer le laser femtoseconde, avec un coût fortement réduit.

Expérimentalement, nous avons réalisé le refroidissement de la vibration, sur une distribution de niveaux vibrationnels de la molécule de césium. Pour ce qui est de la rotation, d'une part nous n'avons pas de laser fin spectralement pour détecter les différents niveaux de rotation, et d'autre part nous ne possédions pas une résolution suffisante sur le façonnage des impulsions pour étendre la manipulation laser aux niveaux de rotation. Cependant, nous avons montré par une simulation que l'on pouvait efficacement refroidir la rotation. Cette méthode de refroidissement par l'utilisation d'une source large bande est très souple, et relativement simple à mettre en place. Elle devrait s'adapter à de nombreux systèmes. Par exemple dans les expériences des articles [Nikolov et al., 2000, Deiglmayr et al., 2008] une distribution de niveaux vibrationnels "profonds" dans l'état fondamental pourrait être refroidie en portant toutes les molécules dans le premier niveau de vibration et de rotation. Notre méthode n'est pas seulement applicable à des molécules froides, mais pourrait se généraliser aux molécules dans un jet. On peut aussi imaginer réaliser un refroidissement laser des molécules (de la translation), comme pour les atomes, en utilisant comme laser de repompage, un laser large spectralement et façonné. Ceci permettrait d'isoler une transition de la molécule comme pour le refroidissement laser d'atomes. Il serait possible de réaliser des cycles d'absorption-émission spontanée entre deux niveaux. La condition pour toutes ces propositions est de considérer pour la molécule deux potentiels, où l'on peut réaliser des cycles d'absorption-émission spontanée, sans transférer les molécules dans d'autres potentiels.

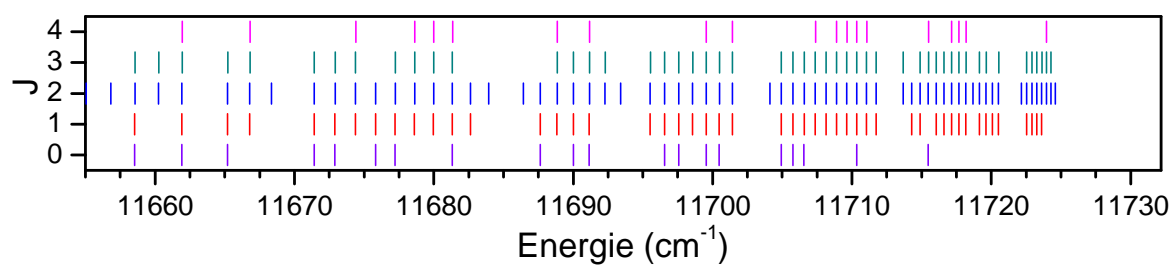




# Annexe A

## Spectroscopie de l'état $0_g^-$

Position des 75 premiers niveaux de l'état  $0_g^-$ . (dans le cas où les lasers du piège sont coupés) (voir 3.1.3 p. 62)



**FIGURE A.1** – Pointé des 75 premiers niveaux vibrationnels (et les 5 premiers rotationnels) de l'état  $0_g^-$ .

**TABLE A.1** – Position (en  $\text{cm}^{-1}$ ) des 75 premiers niveaux de l'état  $0_g^-$  (pour  $J = 0 - 4$ ) par rapport à la limite  $6s_{1/2}(F = 4) + 6s_{1/2}(F = 4)$  (nombre d'onde du laser de photoassociation en  $\text{cm}^{-1}$ )

v	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$
0	–	–	11655.0633	–	–
1	–	–	11656.8208	–	–
2	11658.5413	11658.5445	11658.5509	11658.5606	–
3	–	–	11660.2539	11660.2635	–
4	11661.9202	11661.9233	11661.9295	11661.9391	11661.9517
5	–	–	–	–	–
6	11665.1912	11665.1945	11665.2008	11665.2099	–
7	–	11666.7899	11666.796	11666.805	11666.8171
8	–	–	11668.365	–	–
9	–	–	–	–	–
10	11671.4151	11671.4182	11671.4241	11671.433	–
11	11672.906	11672.9088	11672.9147	11672.9236	–
12	–	11674.3737	11674.3795	11674.3883	11674.4001
13	11675.81	11675.8129	11675.8188	–	–
14	11677.2235	11677.2262	11677.2323	11677.2411	–
15	–	11678.6153	11678.6211	11678.6294	11678.6406
16	–	11679.9787	11679.9846	11679.9927	11680.0042
17	11681.3148	11681.3179	11681.3233	11681.3313	11681.3423
18	–	11682.6316	11682.6374	–	–
19	–	–	11683.9267	–	–
20	–	–	–	–	–
21	–	–	11686.4334	–	–
22	11687.6428	11687.6455	11687.6511	–	–
23	–	11688.8396	11688.8447	11688.8525	11688.8631
24	11690.0072	11690.0103	11690.0156	11690.0228	–
25	11691.1553	11691.1577	11691.1632	11691.1705	11691.1804
26	–	–	11692.2872	11692.2946	–
27	–	–	11693.4081	–	–
28	–	–	–	–	–
29	–	11695.5203	11695.5256	11695.5327	–
30	11696.5537	11696.556	11696.561	11696.5681	–
31	11697.5674	11697.5699	11697.5745	11697.5816	–
32	–	11698.562	11698.5668	11698.5739	–
33	11699.5309	11699.5331	11699.5381	11699.5444	11699.5535
34	11700.4805	11700.4836	11700.4877	11700.4946	–
35	–	11701.4124	11701.4171	11701.4237	11701.4324
36	–	–	–	–	–
37	–	–	–	–	–
38	–	–	11704.116	–	–
39	11704.9256	11704.9278	11704.9322	11704.9383	–

v	$J = 0$	$J = 1$	$J = 2$	$J = 3$	$J = 4$
40	11705.7554	11705.7574	11705.7616	11705.7677	–
41	11706.5654	11706.5676	11706.5723	11706.578	–
42	–	11707.3591	11707.3634	11707.3693	11707.3782
43	–	11708.1321	11708.1365	11708.1418	–
44	–	11708.8864	11708.8905	11708.8961	11708.9041
45	–	11709.6228	11709.6268	11709.6323	11709.64
46	11710.3395	11710.3412	11710.3452	11710.3507	11710.358
47	–	11711.042	11711.0461	11711.0514	11711.0588
48	–	11711.7253	11711.7293	11711.735	–
49	–	–	–	–	–
50	–	–	–	–	–
51	–	–	11713.6786	11713.6833	–
52	–	11714.291	11714.2952	–	–
53	–	11714.8924	11714.8959	11714.9002	–
54	11715.475	–	11715.4809	11715.4859	11715.4929
55	–	11716.0467	11716.0502	11716.0548	–
56	–	11716.6007	11716.6048	11716.609	–
57	–	11717.1398	11717.1439	11717.148	11717.1547
58	–	11717.6653	11717.6685	11717.6731	11717.6794
59	–	11718.1754	11718.1786	11718.183	11718.1904
60	–	–	11718.6793	–	–
61	–	11719.1543	11719.1577	11719.1614	–
62	–	11719.6228	11719.626	11719.6294	–
63	–	11720.0778	11720.0815	–	–
64	–	11720.5204	11720.523	11720.5271	–
65	–	–	–	–	–
66	–	–	–	–	–
67	–	–	–	–	–
68	–	–	11722.167	–	–
69	–	11722.5423	11722.5454	11722.5479	–
70	–	11722.9103	11722.9133	11722.917	–
71	–	11723.2686	11723.2713	11723.2734	–
72	–	11723.6168	11723.6196	11723.6252	–
73	–	–	11723.9523	11723.9554	11723.9604
74	–	–	11724.2768	11724.2792	–
75	–	–	11724.5909	–	–



# Annexe B

## Spectroscopie de l'état triplet $a^3\Sigma_u^+$

Transitions pointées des niveaux formés dans l'état  $a^3\Sigma_u^+$ , après photoassociation sur la raie géante 1 (voir 3.2.2.a p.66) La précision, ici, n'est pas très fine ( $\sim 0.5 \text{ cm}^{-1}$ ), mais en reprenant le pointé des raies dans le spectre de détection, avec les erreurs relatives déterminées sur la position des niveaux de l'état  $0_g^-(6s + 5d_{3/2})$  (voir tableau B.2), la précision sur les pointés, mais aussi sur la position des niveaux serait améliorée.

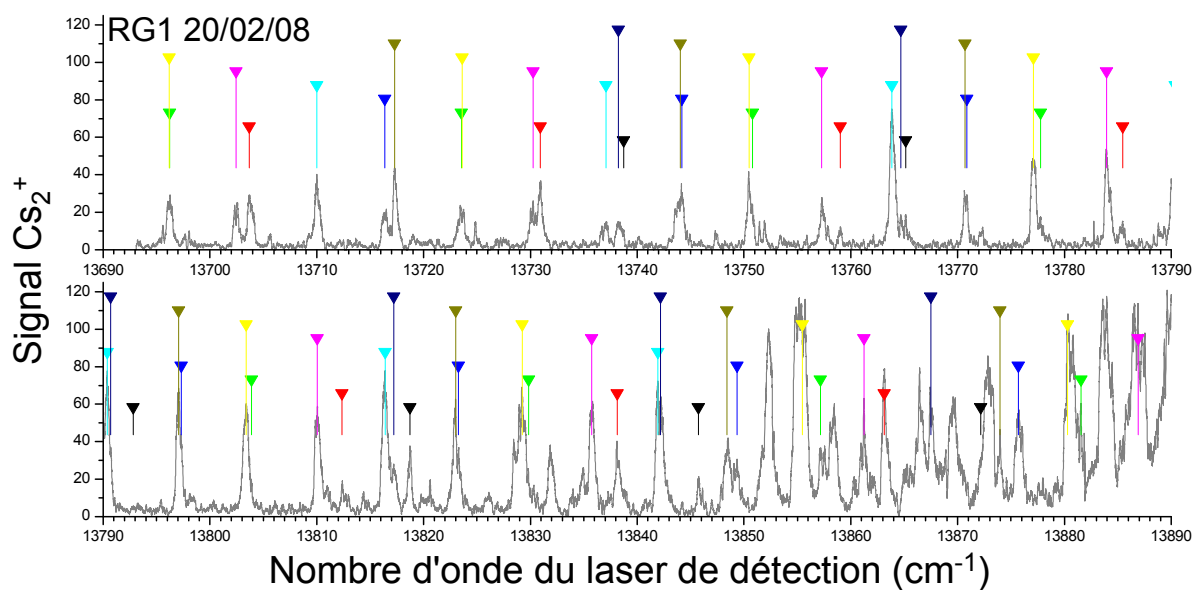


FIGURE B.1 – Spectre de détection avec “LDS722”, laser de PA sur la raie géante 1

**TABLE B.1** – *Transitions pointées, avec le laser de PA sur la RG1 (en  $cm^{-1}$ )*  
 $v_{a^3\Sigma_u^+} \rightarrow v_{0_g^-}$  ( $6s + 5d_{3/2}$ )

	73	74	75	76	77
11	–	13738.73	13765.13	13792.81	13818.74
12	13703.69	13730.94	13759.04	13785.46	13812.38
13	13696.22	13723.53	13750.81	13777.76	13803.88
14	–	13716.38	13744.17	13770.88	13797.30
15	–	13710.02	13737.08	13763.84	13790.37
16	–	13702.43	13730.25	13757.28	13783.95
17	–	13696.19	13723.60	13750.48	13777.10
18	–	–	13717.30	13744.04	13770.71
19	–	–	–	13738.24	13764.67

	78	79	80	81
11	13845.74	13872.17	–	–
12	13838.13	13863.13	–	–
13	13829.83	13857.16	13881.55	–
14	13823.28	13849.36	13875.68	–
15	13816.39	13841.92	–	–
16	13810.04	13835.76	13861.23	13886.89
17	13803.39	13829.23	13855.47	13880.28
18	13797.05	13823.00	13848.41	13873.97
19	13790.70	13817.23	13842.19	13867.5

**TABLE B.2** – *Position (en  $cm^{-1}$ ) des niveaux  $v = 73$  à  $81$  de l'état  $v_{0_g^-}$  ( $6s + 5d_{3/2}$ ) par rapport à la limite ( $6s + 6s$ )*

$v_{0_g^-}$	Position	erreur
73	13574.78473	0.03559
74	13602.23077	0.27181
75	13629.65405	0.46741
76	13656.57763	0.18484
77	13683.05652	0.43791
78	13709.21763	0.36706
79	13735.21208	0.48262
80	13760.92214	0.54158
81	13786.33542	0.18712

## Annexe C

Articles publiés sur les molécules froides



## Efficient formation of deeply bound ultracold molecules probed by broadband detection

Matthieu Viteau,<sup>1</sup> Amodsen Chotia,<sup>1</sup> Maria Allegrini,<sup>1,2</sup> Nadia Bouloufa,<sup>1</sup> Olivier Dulieu,<sup>1</sup>  
Daniel Comparat,<sup>1</sup> and Pierre Pillet<sup>1,\*</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bât. 505, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup>Department of Physics, CNISM, Pisa University, Largo Pontecorvo 3, 56127 Pisa, Italy

(Received 25 September 2008; published 18 February 2009)

Using a nonselective broadband detection scheme we discovered an efficient mechanism of formation of ultracold Cs<sub>2</sub> molecules in deeply bound vibrational levels ( $v=1-9$ ) of their electronic ground state  $X^1\Sigma_g^+$ . They are formed by a one-photon photoassociation of ultracold cesium atoms in a manifold of excited electronic states, followed by a two-step spontaneous emission cascade. This process creates about  $10^5-10^6$  molecules per second. This detection scheme is an advancement compare to previous ones and could be generalized to other molecular species for the systematic investigation of cold molecule formation mechanisms.

DOI: [10.1103/PhysRevA.79.021402](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.79.021402)

PACS number(s): 32.80.Rm, 33.20.Tp, 34.50.Rk, 37.10.Vz

The creation and the study of ensembles of cold and ultracold molecules attract considerable attention [1–4]. The only way to produce molecules with a temperature in the sub-milli-Kelvin range relies on the association of ultracold atoms using, for instance, magnetoassociation, via Feshbach resonances in quantum degenerate gases [5–9], or photoassociation (PA) of ultracold atoms from a standard magneto-optical trap (MOT) [10]. PA is a well-known efficient process for the formation of ultracold molecules, with a rate as high as  $\sim 10^6-10^7$  s<sup>-1</sup>. The main drawback of the PA approach is the spread of the population of the formed molecules over many vibrational levels  $v$  with low binding energy. Nevertheless, ultracold ground-state K<sub>2</sub> molecules created in the lowest vibrational level  $v=0$  have been observed via a two-step PA scheme [11], while a sequence of a PA step followed by an absorption-emission transfer have produced ultracold ground-state RbCs molecules in  $v=0$  as well [12]. Ultracold ground-state LiCs molecules in the absolute rovibrational level  $v=0, J=0$  ( $v$  the vibrational quantum level and  $J$  the rotational one) have also been detected after a single PA step [13]. However, in all these experiments the formation rate is limited to  $\sim 10^3$  s<sup>-1</sup> molecules in  $v=0$ .

As published previously [14], an optical pumping technique using a tailored broadband light source, allowed us to form about  $10^5-10^6$  molecules per second in the  $v=0$  level of the ground state. The method relies on an efficient PA formation scheme yielding molecules in  $v < 10$  levels. In this Rapid Communication, we emphasize the tool which has been used to find this efficient PA formation scheme. Indeed, it is generally a considerable task to discover novel PA schemes. Such schemes generally involve peculiarities of the electronic structure of each individual molecular species: potential barrier [15,16], shape [17], or Feshbach [18] resonances in the ground state, nonadiabatic couplings in the PA state [19], flux enhancement [20], or accidental matching of radial wave functions related to each step of the process [11].

In this Rapid Communication we demonstrate a general and systematic method to look for efficient ultracold mol-

ecule formation schemes based on PA, which requires only basic knowledge of the molecular structure. It is based on a detection procedure which does not select the population of a particular bound level of the formed molecules, in contrast with all previous experiments relying on resonantly enhanced multiphoton ionization (REMPI) [10].

PA of cold cesium atoms [21] is achieved with a cw titanium:sapphire laser (intensity 300 W cm<sup>-2</sup>), pumped by an argon-ion laser, exciting molecules which can decay by spontaneous emission into vibrational levels of the molecular ground state  $X^1\Sigma_g^+$  (hereafter referred to as  $X$ ), or of the lowest triplet state  $a^3\Sigma_u^+$ . In order to observe deeply bound molecules in the  $X$  state, which could result from an *a priori* unknown mechanism, we set up a broadband REMPI detection through vibrational levels  $v_B$  of the spectroscopically known  $B^1\Pi_u$  excited state [22] (referred to as the  $B$  state). The two-photon transition is induced by a pulsed dye laser (LDS751 dye, wavelength  $\sim 770$  nm, pulse energy  $\sim 1$  mJ, focused waist  $\sim 500$   $\mu$ m) and by the pump laser (532 nm wavelength) as illustrated in Fig. 1(a). The formed Cs<sub>2</sub><sup>+</sup> ions are then detected using a pair of microchannel plates after passing through a time-of-flight mass spectrometer.

The major advance of the present experiment compared to previous ones is the broadband detection of the formed ultracold molecules. We replaced the grating in the pulsed dye laser cavity by a less dispersive prism, which broadens its linewidth from  $\sim 0.05$  to  $\sim 25$  cm<sup>-1</sup> (measured using a HP-86142A Optical Spectrum Analyzer). We display in Fig. 1 the results of a modeling of the ionization process, for both narrow-band (panel b) and broadband (panel c) schemes. We assume that the ionization probability is proportional to the population of the  $v_B$  level induced by the first photon at 770 nm. The excitation probabilities of the  $v_X$  levels toward the  $v_B$  levels are obtained from Franck-Condon factors computed for the experimentally known  $X$  and  $B$  potential curves [22,23], assuming a constant transition dipole moment. As expected, the narrow-band ionization scheme allows for the ionization of a single  $v_X$  level at a given frequency [Fig. 1(b)]. In contrast, the broadband scheme involves a laser pulse width of the order of the vibrational spacing of both the  $X$  and  $B$  states (up to 40 cm<sup>-1</sup>), so that many vibrational  $v_X$

\*Daniel.Comparat@lac.u-psud.fr

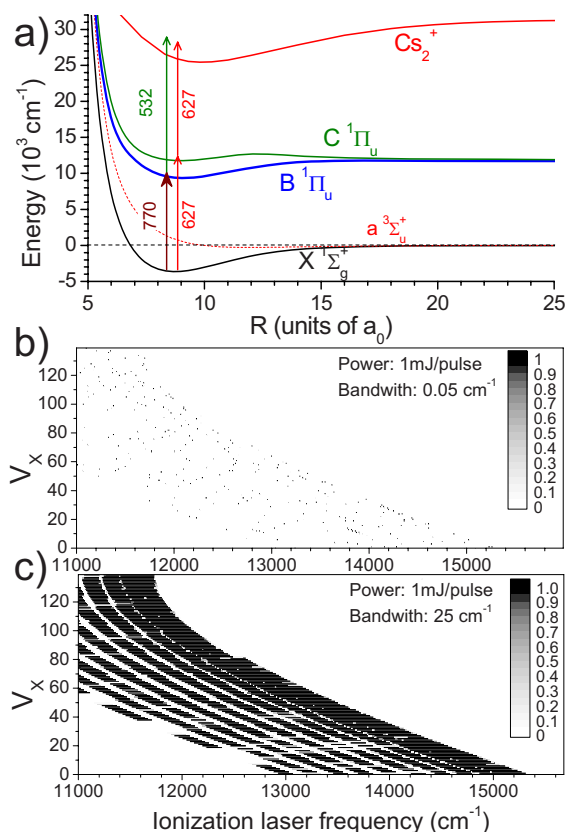


FIG. 1. (Color online) (a) REMPI detection scheme of deeply bound ground-state  $\text{Cs}_2$  molecules with a broadband laser at 770 nm (with an extra laser at 532 nm) via the  $B^1\Pi_u$  state, and with a narrow-band laser at 627 nm via the  $C^1\Pi_u$  state. Transition probabilities of the ground-state vibrational levels  $v_X$  toward levels of the  $B$  state, as functions of their energy difference  $E_{X-B}$  for a laser linewidth of  $0.05\text{ cm}^{-1}$  (b) and of  $25\text{ cm}^{-1}$  (c), with identical power (1 mJ/pulse). The probability is put to unity for a saturated transition.

levels can be ionized in a single shot [Fig. 1(c)]. For instance, a laser pulse at  $\sim 11\,730\text{ cm}^{-1}$  or at  $\sim 13\,000\text{ cm}^{-1}$  would saturate the excitation of almost all molecules in vibrational levels  $v_X > 37$  or  $v_X < 70$ , respectively.

Choosing the frequency of the first laser around  $13\,000\text{ cm}^{-1}$  we then scanned the PA laser frequency over a few wave numbers below the  $6s+6p_{3/2}$  dissociation limit. We discovered several intense PA lines labeled with crosses in Fig. 2, revealing a large number of ultracold molecules formed in low ( $v_X < 70$ ) vibrational levels of the  $X$  state. These detected singlet molecules were actually present in our previous experiments performed in the same PA energy range [21], but our previous narrow-band REMPI detection scheme (wavelength  $\sim 720\text{ nm}$ ) was optimized to detect  $a^3\Sigma_u^+$  molecules, and therefore was blind to these singlet molecules (see lower part of Fig. 2).

To precisely determine the internal state of these formed molecules we fix the PA laser energy on the most intense line of Fig. 2 and we performed conventional narrow-band REMPI to record the ionization spectrum through the intermediate  $C^1\Pi_u$  state [23,24]. The lines (shown in Fig. 3) are easily assigned to transitions from ground-state vibrational

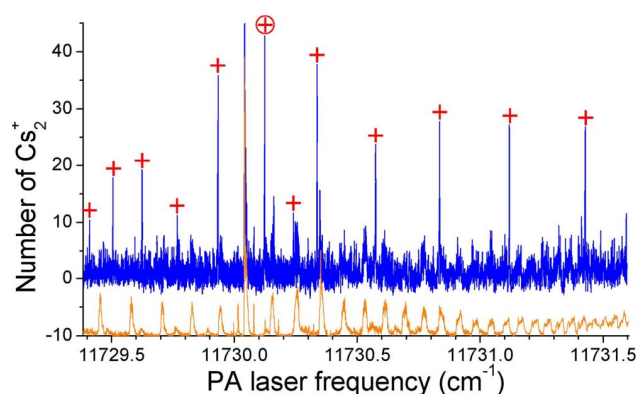


FIG. 2. (Color online) Upper trace:  $\text{Cs}_2^+$  ion spectrum recorded after scanning the frequency of the PA laser below the  $6s+6p_{3/2}$  dissociation limit, and using the broadband REMPI detection laser with energy around  $13\,000\text{ cm}^{-1}$ . The crosses label the previously unobserved PA lines. Lower trace:  $\text{Cs}_2^+$  ion spectrum obtained using the conventional narrow-band REMPI detection with energy around  $13\,900\text{ cm}^{-1}$  (optimized to detect  $a^3\Sigma_u^+$  molecules) [21], displayed with an offset of ten ions for clarity.

levels restricted to the range  $v_X=1$  to  $v_X=9$ . Taking into account the efficiency of the detection [14,21], the ion signal corresponds to a cumulative formation rate for the  $v_X < 10$  molecules close to  $10^6$  per second.

In order to further investigate this novel efficient PA mechanism, we improved the PA signal of Fig. 2 by (i) performing a vibrational cooling step, which accumulates the  $v_X < 10$  population into the sole  $v_X=0$  level [14] and (ii) by detecting these molecules using the narrow-band detection through the known transition between  $X(v_X=0)$  and  $C(v_C=0)$ . The PA spectroscopy performed under such con-

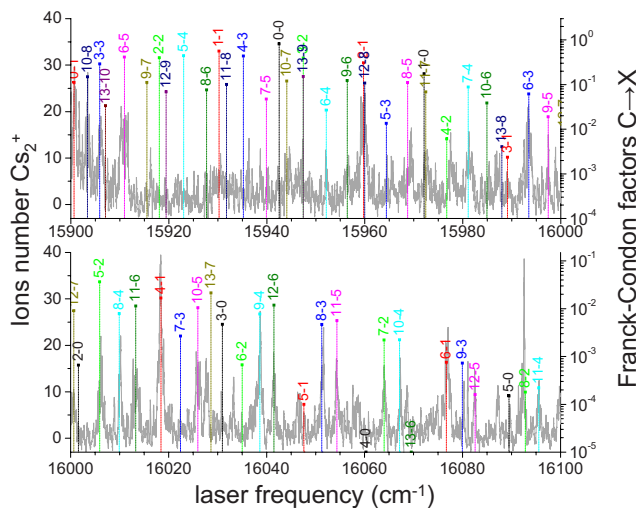


FIG. 3. (Color online)  $\text{Cs}_2^+$  ion count (left vertical axis) resulting from a standard (narrow-band) REMPI detection [frequency  $\sim 627\text{ nm}$  see Fig. 1(a)]. The PA laser energy is fixed at  $11\,730.1245\text{ cm}^{-1}$  corresponding to the line marked with a circled cross in Fig. 2. Transition labels  $v_C-v_X$  are extracted from the spectroscopically known  $C$  and  $X$  states and the transition strength is computed using the known Franck-Condon factors (right vertical axis).

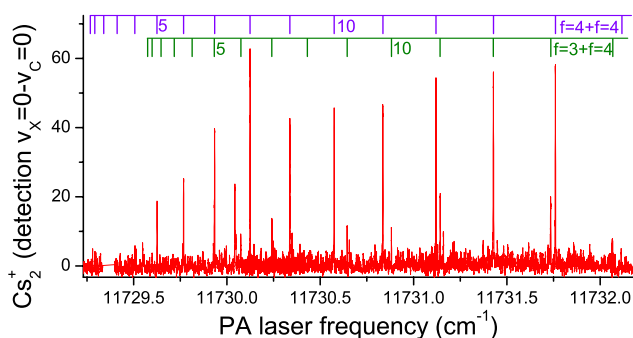


FIG. 4. (Color online) Same as Fig. 2 but  $\text{Cs}_2^+$  ions are now detected with a narrow-band laser (wave number  $15\,941\text{ cm}^{-1}$ ) tuned to resonance with the transition ( $v_x=0$ ) $\rightarrow$ ( $v_c=0$ ) and an additional vibrational cooling step is performed [14]. An intense series and a weak rotational series, separated by 9.2 GHz have been fitted, assigned to rotational levels from  $J=5$  to 14. Extrapolated line positions for  $J=0-4$  are also displayed.

ditions is depicted in Fig. 4. Two series of lines separated by 9.2 GHz (i.e., the hyperfine splitting between the  $f=3$  and  $f=4$  cesium  $6s$  states, where  $f$  is the total angular momentum) are visible. As the MOT mainly contains  $\text{Cs}(f=4)$  atoms, the intense lines correspond to PA of two  $\text{Cs}(f=4)$  atoms, and the weak lines to PA of one  $\text{Cs}(f=4)$  and one  $\text{Cs}(f=3)$  atom. This 9.2 GHz line spacing rules out the possibility that the molecules are formed after a PA step with two identical photons, as this would induce a spacing twice smaller. The series of intense lines is easily assigned to a rotational progression with rotational quantum number between  $J=5$  and 14. We fitted a rotational constant  $B_v=0.01188(1)\text{ cm}^{-1}$ , corresponding to an approximate average internuclear distance  $\bar{R}_0 \equiv (2\mu B_v)^{-1/2} = 8.73a_0$ , where  $\mu$  is the  $\text{Cs}_2$  reduced mass ( $a_0=0.0529177\text{ nm}$ ). Thus this novel single-photon PA mechanism excites both [ $\text{Cs}(f=4)$ ,  $\text{Cs}(f=4)$ ] and [ $\text{Cs}(f=4)$ ,  $\text{Cs}(f=3)$ ] ground-state atom pairs, into a level located about  $2\text{ cm}^{-1}$  below the  $6s+6p_{3/2}$  asymptote, with a vibrational motion taking place mainly in the short-distance range. A similar situation of an efficient long-range PA followed by spontaneous emission at “short” distance, has already been demonstrated for the lowest  $0_u^+$  excited states in  $\text{Cs}_2$  and is induced by internal couplings between potential curves [19]. Relying on theoretical  $\text{Cs}_2$  potential curves including spin orbit [25,26], we identified only one excited potential curve, belonging to the  $1_g$  symmetry, as a good candidate for the PA state. We depict the process as follows: the PA laser excites the atom pair into a bound level of the lowest  $1_g(6s+6p_{3/2})$  long-range potential curve (curve 1 in Fig. 5), which is coupled at short distances to the lowest  $1_g(6s+6d_{5/2})$  potential curve (curve 4 in Fig. 5), through several avoided crossings induced by spin-orbit interaction. The  $v=0$  level of the curve 4 is predicted with an energy very close to the  $6s+6p_{3/2}$  dissociation energy. It is most probably the only populated short-range level in this mechanism, which then decays down to the  $X$  ground state through a two-photon spontaneous emission cascade via the  $0_u^+$  potentials. Note that the spontaneous decay cannot directly proceed down to the levels of the  $a^3\Sigma_u^+$  state, as the average distance  $8.73a_0$  corresponds to the range of the re-

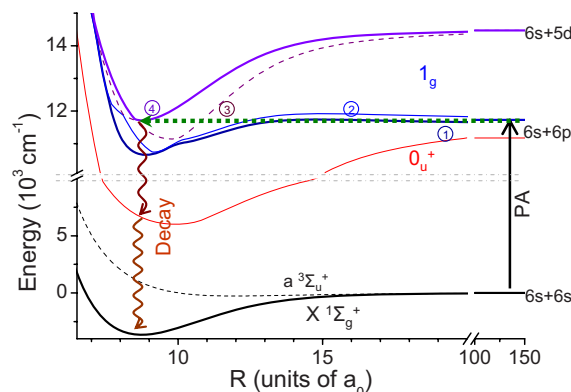


FIG. 5. (Color online) Theoretical  $\text{Cs}_2$  molecular potential curves including spin orbit [25,26], relevant for the present PA and cold molecule formation process. The PA laser excites levels of a long-range  $1_g$  curve (label 1), which is coupled to the  $v=0$  level of the short-range  $1_g$  curve (label 4) through several avoided crossings involving  $1_g$  curves labeled 2 and 3. Formation of a deeply bound ground-state molecule proceeds through a spontaneous emission cascade via the  $0_u^+$  states.

pulsive wall so that only dissociating pairs could be formed. Preliminary simulation of the two-photon spontaneous emission cascade based on Franck-Condon factors indeed indicates population of vibrational level  $v_x < 10$ , as observed experimentally, but also population of levels  $v_x \sim 40-70$ , which are not observed experimentally probably because of their poor REMPI probabilities.

To investigate the reason for the presence of high values of the rotational quantum number (up to  $J=14$ ) of the PA molecules, we turned off the MOT lasers 2 ms before switching on the PA laser, and while the PA laser was on (1 ms). We observed no change in the PA spectrum. This demonstrates that the MOT lasers (both trapping and re-pumping ones) do not bring additional angular momentum into the process, in contrast to previous observations in sodium PA where lines up to  $J=22$  have been reported [27], or in cesium PA where lines up to  $J=8$  have been reported [28]. Such high  $J$  values are probably induced by the large hyperfine structure of the long-range  $1_g(6s+6p_{3/2})$  state [10]. A strong mixing between hyperfine and rotational structure is expected, just as in the well-studied  $1_u(6s+6p_{3/2})$   $\text{Cs}_2$  molecular state [29]. The  $1_g(6s+6p_{3/2})$  levels are characterized by a value of the total angular momentum  $\mathbf{F}=\mathbf{J}+\mathbf{I}$ , where  $\mathbf{I}$  is the total nuclear angular momentum ( $I \leq 7$ ) of a cesium atom pair. The PA excitation of nonrotating ground-state atom pairs, which takes place at large distances, creates a strongly mixed hyperfine-rotational level of the  $1_g(6s+6p_{3/2})$  state with  $F \sim I \leq 7$ . Due to the high density of levels near the dissociation threshold, this PA level can be efficiently coupled to several rotational states of the  $v=0$  level of the internal  $1_g(6s+6d_{5/2})$  potential curve. The rotational angular momentum  $\mathbf{J}=\mathbf{F}-\mathbf{I}$  can reach eigenvalues up to  $J=14$  or more. The abrupt cutoff of the observed rotational series at  $J=14$  in Fig. 4 occurs as the next rotational levels lie above the  $6s+6p_{3/2}$  dissociation limit.

In this Rapid Communication we demonstrated the ability of a broadband ionization procedure to detect most of the

ground-state molecules formed in a cold gas. This approach, which requires only a basic knowledge of the excitation spectrum of the ground state, provides a general method for the search of novel paths for formation of cold molecules by photoassociation. This allowed us to detect deeply bound  $\text{Cs}_2$  molecules in the  $X^1\Sigma_g^+$  state. The simplicity of the experiment (one-step photoassociation) contrasts with the complexity of the interpretation of the photoassociation process, which involves, rotational, hyperfine, and spin-orbit couplings of four potential curves. The formation process also revealed an unexpected two-photon spontaneous emission cascade responsible for the molecule formation. This scheme

opens the possibility to stimulate the first photon of the cascade to enhance the cold molecule formation rate. In the future such molecules could be accumulated in an optical trap to study collisional processes between cold atoms and molecules in order to assess the efficiency of evaporative cooling, or to investigate ways for achieving controlled chemistry or observing dipolar interactions in ultracold gases.

This work was supported by the “Institut Francilien de Recherche sur les Atomes Froids” (IFRAF). M.A. thanks the EC-Network EMALI.

- 
- [1] J. Doyle, B. Friedrich, R. V. Krems, and F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **31**, 149 (2004).
- [2] O. Dulieu, M. Raoult, and E. Tiemann, *J. Phys. B* **39**, 19 (2006).
- [3] R. Krems, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, 4079 (2008).
- [4] R. V. Krems, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 99 (2005).
- [5] T. Köhler, K. Góral, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 1311 (2006).
- [6] I. Bloch, J. Dalibard, and W. Zwerger, *Rev. Mod. Phys.* **80**, 885 (2008).
- [7] J. G. Danzl, E. Haller, M. Gustavsson, M. J. Mark, R. Hart, N. Bouloufa, O. Dulieu, H. Ritsch, and H.-C. Nägerl, *Science* **321**, 1062 (2008).
- [8] S. Ospelkaus, A. Pe’Er, K.-K. Ni, J. J. Zirbel, B. Neyenhuis, S. Kotochigova, P. S. Julienne, J. Ye, and D. S. Jin, *Nat. Phys.* **4**, 622 (2008).
- [9] K.-K. Ni, S. Ospelkaus, M. H. G. de Miranda, A. Pe’er, B. Neyenhuis, J. J. Zirbel, S. Kotochigova, P. S. Julienne, D. S. Jin, and J. Ye, *Science* **322**, 231 (2008).
- [10] K. M. Jones, E. Tiesinga, P. D. Lett, and P. S. Julienne, *Rev. Mod. Phys.* **78**, 483 (2006).
- [11] A. N. Nikolov, J. R. Ensher, E. E. Eyler, H. Wang, W. C. Stwalley, and P. L. Gould, *Phys. Rev. Lett.* **84**, 246 (2000).
- [12] J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, and D. DeMille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
- [13] J. Deiglmayr, A. Grochola, M. Repp, K. Mörtlbauer, C. Glück, J. Lange, O. Dulieu, R. Wester, and M. Weidemüller, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 133004 (2008).
- [14] M. Viteau, A. Chotia, M. Allegrini, N. Bouloufa, O. Dulieu, D. Comparat, and P. Pillet, *Science* **321**, 232 (2008).
- [15] M. Vatasescu, O. Dulieu, C. Amiot, D. Comparat, C. Drag, V. Kokoouline, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. A* **61**, 044701 (2000).
- [16] M. Vatasescu, C. M. Dion, and O. Dulieu, *J. Phys. B* **39**, S945 (2006).
- [17] H. M. J. M. Boesten, C. C. Tsai, B. J. Verhaar, and D. J. Heinzen, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 5194 (1996).
- [18] B. Laburthe Tolra, N. Hoang, B. T’Jampens, N. Vanhaecke, C. Drag, A. Crubellier, D. Comparat, and P. Pillet, *Europhys. Lett.* **64**, 171 (2003).
- [19] C. M. Dion, C. Drag, O. Dulieu, B. Laburthe Tolra, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2253 (2001).
- [20] S. D. Gensemer and P. L. Gould, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 936 (1998).
- [21] A. Fioretti, D. Comparat, A. Crubellier, O. Dulieu, F. Masnou-Seeuws, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402 (1998).
- [22] U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, and W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 419 (1989).
- [23] W. Weickenmeier, U. Diemer, M. Wahl, M. Raab, W. Demtröder, and W. Müller, *J. Chem. Phys.* **82**, 5354 (1985).
- [24] M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, and C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **76**, 4370 (1982).
- [25] J. Deiglmayr, M. Aymar, and O. Dulieu (unpublished).
- [26] A. Allouche and M. Aubert-Frecon (private communication).
- [27] J. P. Shaffer, W. Chalupczak, and N. P. Bigelow, *Phys. Rev. A* **63**, 021401(R) (2001).
- [28] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, T. F. Gallagher, and P. Pillet, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 1839 (1999).
- [29] D. Comparat, C. Drag, B. Laburthe Tolra, A. Fioretti, P. Pillet, A. Crubellier, O. Dulieu, and F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **11**, 59 (2000).



# Optical Pumping and Vibrational Cooling of Molecules

Matthieu Viteau,<sup>1</sup> Amdosen Chotia,<sup>1</sup> Maria Allegrini,<sup>1,2</sup> Nadia Bouloufa,<sup>1</sup> Olivier Dulieu,<sup>1</sup> Daniel Comparat,<sup>1</sup> Pierre Pillet<sup>1\*</sup>

The methods producing cold molecules from cold atoms tend to leave molecular ensembles with substantial residual internal energy. For instance, cesium molecules initially formed via photoassociation of cold cesium atoms are in several vibrational levels  $v$  of the electronic ground state. We applied a broadband femtosecond laser that redistributes the vibrational population in the ground state via a few electronic excitation/spontaneous emission cycles. The laser pulses are shaped to remove the excitation frequency band of the  $v = 0$  level, preventing re-excitation from that state. We observed a fast and efficient accumulation ( $\sim 70\%$  of the initially detected molecules) in the lowest vibrational level,  $v = 0$ , of the singlet electronic state. The validity of this incoherent depopulation pumping method is very general and opens exciting prospects for laser cooling and manipulation of molecules.

Over the past 20 years, the field of atomic physics has made enormous strides, with laser cooling and the achievement of atomic Bose-Einstein condensation. Similar advances are expected with cold molecules, involving applications, for instance, in molecular clocks, tests on fundamental physical constants, or quantum computing. Thus, the preparation of dense molecular samples in the ground state at low temperatures offers exciting prospects in both physics and chemistry (1–3).

An important step in the field of cold molecules has been the demonstration of a method for producing translationally cold samples of ground-state  $\text{Cs}_2$  molecules via photoassociation of cold Cs atoms (4). This result has been quickly followed by the elaboration of various methods to prepare cold molecular samples. Methods that start with pre-formed molecules, usually in the lowest vibrational level, access translational temperatures down to a few millikelvins (5–9). Accessing temperatures even lower than these

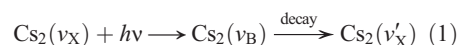
presents a major challenge. Cold molecules in the micro- or nanokelvin temperature range can only be achieved starting with cold atoms using collisional processes such as photoassociation in a thermal atomic cloud (4), Feshbach magneto-association in atomic Bose-Einstein condensates (10), or three-body collisions in an atomic Fermi sea to prepare molecular Bose-Einstein condensates (11). However, these methods of producing (translationally) cold molecules from cold atoms lead to the production of vibrationally excited molecules; that is, those with residual internal energy. For additional applications of cold molecules (1–3), the challenge is therefore to prepare and control molecules in the ground vibrational and rotational state.

Various experimental schemes can favor the formation of cold molecules in their lowest vibrational level. In a quantum gas, the adiabatic transfer of population [stimulated Raman adiabatic passage (STIRAP)] from a high ro-vibrational level toward a lower one has been achieved recently for molecules formed by magneto-association (12). In a cold thermal gas, a fraction of cold ground state Rb-Cs molecules, initially formed by photoassociation, has been prepared into the lowest vibrational level,  $v = 0$ , with a rate of  $\sim 500 \text{ s}^{-1}$  by transferring  $\sim 6\%$  of the population

of a given high vibrational level into  $v = 0$  (13). A few  $v = 0$  cold ground-state potassium dimers have also been observed with the use of a two-photon process for photoassociation (14), but several other vibrational levels are populated as well. For further applications, what is needed is a molecular analog of optical pumping of atoms to realize vibrational laser cooling, which would transfer all the populations of the different vibrational levels into the lowest one.

Several theoretical approaches have been proposed to favor spontaneous emission toward the lowest ro-vibrational level: for instance, the use of an external cavity (15) or controlled interplay of coherent laser fields and spontaneous emission through quantum interferences between different transitions (16–18). As in these latter coherent control propositions, our approach uses a shaped pulsed laser but is based on an incoherent process of depopulation pumping with a train of several identical weak femtosecond laser pulses. More closely related to our work is the proposition of using a tailored incoherent broadband light source for the rotational cooling of molecular ions (19, 20).

Here, we report the transfer of populations from an ensemble of vibrational levels of cold  $\text{Cs}_2$  molecules, prepared in the electronic ground-state via photoassociation, into  $v = 0$ . The main idea is to use a broadband laser tuned to the transitions between the different vibrational levels (labeled  $v_X$  and  $v_B$ ) of the singlet-ground-state X and an electronically excited state B. The absorption/spontaneous emission cycles lead, through optical pumping, to a redistribution of the vibrational population into the ground state (Eq. 1)

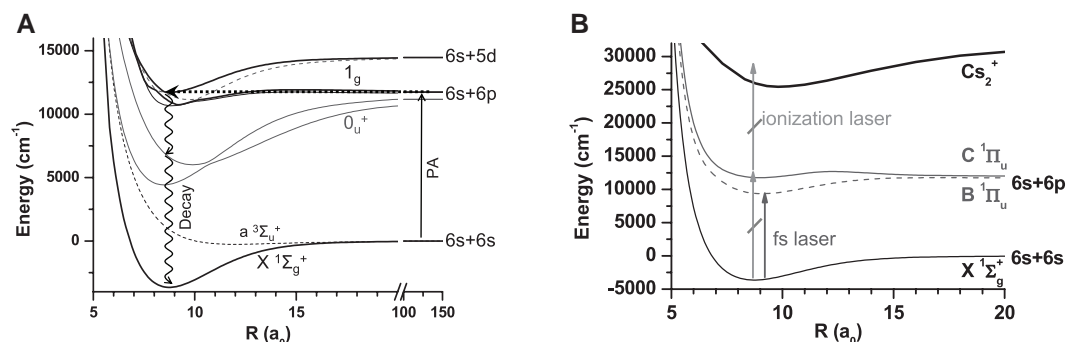


where ideally  $v'_X < v_X$  to realize vibrational cooling. The broadband character of the laser permits repetition of the pumping process from multiple vibrational states. By removing the laser frequencies corresponding to the excitation of the  $v_X = 0$  level, we make it impossible to pump molecules out of this level, thus making  $v_X = 0$  a dark state. As time progresses, the absorption/spontaneous emission cycle described by Eq.

<sup>1</sup>Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bâtiment 505, 91405 Orsay, France. <sup>2</sup>Consorzio Nazionale Interuniversitario per le Scienze Fisiche della Materia, Dipartimento di Fisica, Università di Pisa, Largo Pontecorvo 3, 56127 Pisa, Italy.

\*To whom correspondence should be addressed. E-mail: pierre.pillet@lac.u-psud.fr

**Fig. 1.** Relevant schematic molecular potential curves of the Cs dimer, converging toward the dissociation limits  $6s+6s$ ,  $6s+6p$ , and  $6s+5d$  (for clarity, the fine structure is not labeled). (A) Photoassociation of cold atoms and formation of cold molecules. The cw laser (PA) is tuned  $\sim 1 \text{ cm}^{-1}$  below the atomic transition  $6s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2}$ . For the potentials of  $1_g$  symmetry, long-range radial wave function is coupled to short range radial wave function by internal coupling of the potentials (26). The ground-state molecules,  $X^1\Sigma_g^+$ , are formed by a spontaneous emission cascade via the  $O_u^+$  potentials. (B) REMPI ionization process via the  $C^1\Pi_u$  state by the pulsed dye laser, and electronic transition  $X^1\Sigma_g^+$  toward  $B^1\Pi_u$  induced by the femtosecond laser.  $a_0$  is the Bohr radius.



1 leads to an accumulation of the molecules in the  $v_X = 0$  level. We thereby realize vibrational laser cooling.

In our experiment, the formation of cold molecules is achieved in a Cs vapor-loaded magneto-optical trap (MOT) via photoassociation (4). Two colliding cold atoms resonantly absorb a photon with a frequency tuned slightly ( $\sim 1$   $\text{cm}^{-1}$ ) below the atomic  $6s_{1/2} - 6p_{3/2}$  transition to create a molecule in an excited electronic state. The photoassociated molecules decay by spontaneous emission into stable vibrational levels of the molecular ground state  $X^1\Sigma_g^+$  (Fig. 1A). They are then detected by resonance enhanced multiphoton ionization (REMPI). In contrast with previous studies (4), the REMPI frequency is tuned to ionize deeply bound vibrational levels of the X state

through the excited  $C^1\Pi_u$  molecular state (Fig. 1B). The complete mechanism for the formation of cold molecules in the singlet ground state is currently being studied, but the most probable scenario is shown in Fig. 1A. Photoassociation is achieved using a cw Titanium:Sapphire laser (intensity =  $300 \text{ W cm}^{-2}$ ) pumped by an Argon-ion laser. The REMPI detection uses a pulsed dye laser (wave number  $\sim 16000 \text{ cm}^{-1}$ , spectral bandwidth =  $0.3 \text{ cm}^{-1}$ ) pumped by the second harmonic of a pulsed Nd:YAG (Nd-yttrium-aluminum-garnet) laser (repetition rate = 10 Hz, duration = 7 ns). The formed  $\text{Cs}_2^+$  ions are detected with a pair of microchannel plates through a time-of-flight mass spectrometer. In the experimental spectrum obtained by scanning the REMPI laser wavelength (Fig. 2A), we assigned the observed lines to known

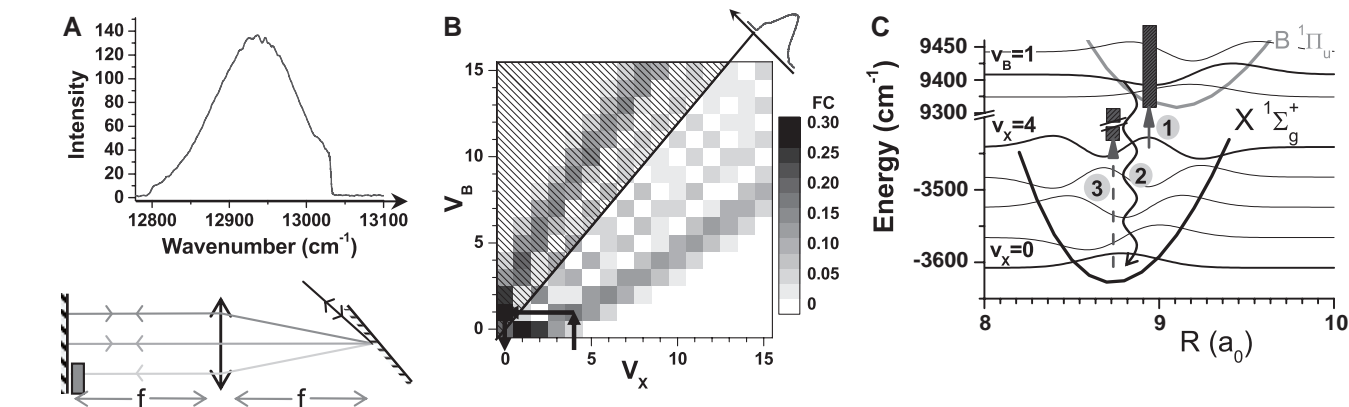
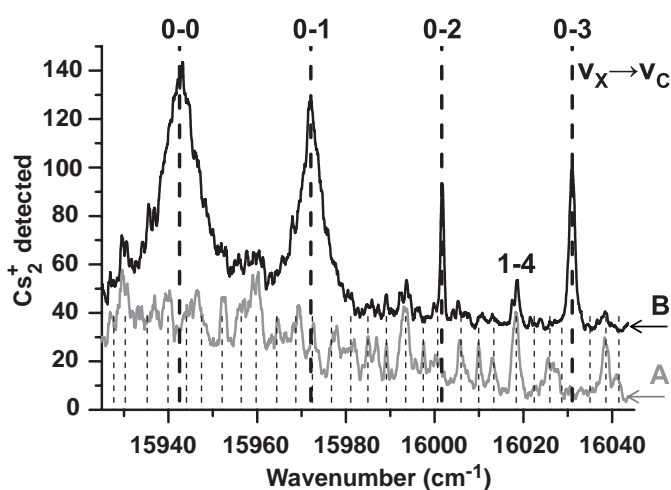
transitions from the ground state levels  $v_X = 1$  to 7 to various levels of the C state (21). In this first step, no molecules in the vibrational level  $v_X = 0$  are detected. The present low REMPI resolution does not provide the capability of analyzing the rotational population of the molecules.

To achieve vibrational cooling, we applied a broadband femtosecond mode-locked laser (repetition rate = 80 MHz, pulse duration = 100 fs, SD-Gaussian bandwidth =  $54 \text{ cm}^{-1}$ , average intensity =  $50 \text{ mW/cm}^2$ , and central wavelength =  $773 \text{ nm}$  or wave number =  $12,940 \text{ cm}^{-1}$ ) tuned to the electronic transitions from  $X^1\Sigma_g^+(v_X)$  to  $B^1\Pi_u(v_B)$  (Fig. 1B). Without shaping the femtosecond laser pulses, we observe a modification of the vibrational distribution, which we interpret as a transfer of population between vibrational levels as indicated by Eq. 1. The relative strengths of the transitions between the vibrational levels of the X-B states are given by the Franck-Condon factors (Fig. 3B). If we consider, for instance, a molecule in  $v_X = 4$ , the most probable excitation is to  $v_B = 1$ , which decays as in Eq. 1 with a partitioning ratio of  $\sim 30\%$  to  $v'_X = 0$  and  $70\%$  distributed essentially among  $v'_X = 3, 4$ , and  $5$ . To control the optical pumping of the molecules, we shaped the femtosecond laser pulses by suppressing the frequencies above  $13,030 \text{ cm}^{-1}$  that could induce electronic excitation from  $v_X = 0$  (Fig. 3A and hatched area in Fig. 3B). We used a home-built shaper with a diffraction grating (1800 lines/mm) after which high frequencies of the laser beam are screened out (lower part of Fig. 3A). After a few cycles of absorption of laser light and spontaneous emission, considering the populations in the observed vibrational levels ( $v_X = 0 - 10$ ), a large fraction ( $65 \pm 10\%$ ) of the molecules are accumulated in the lowest vibrational level ( $v_X = 0$ ).

On application of the shaped laser pulses, the resonance lines corresponding to transition from  $v_X = 0$  to  $v_C = 0$  to 3 emerged strongly in the

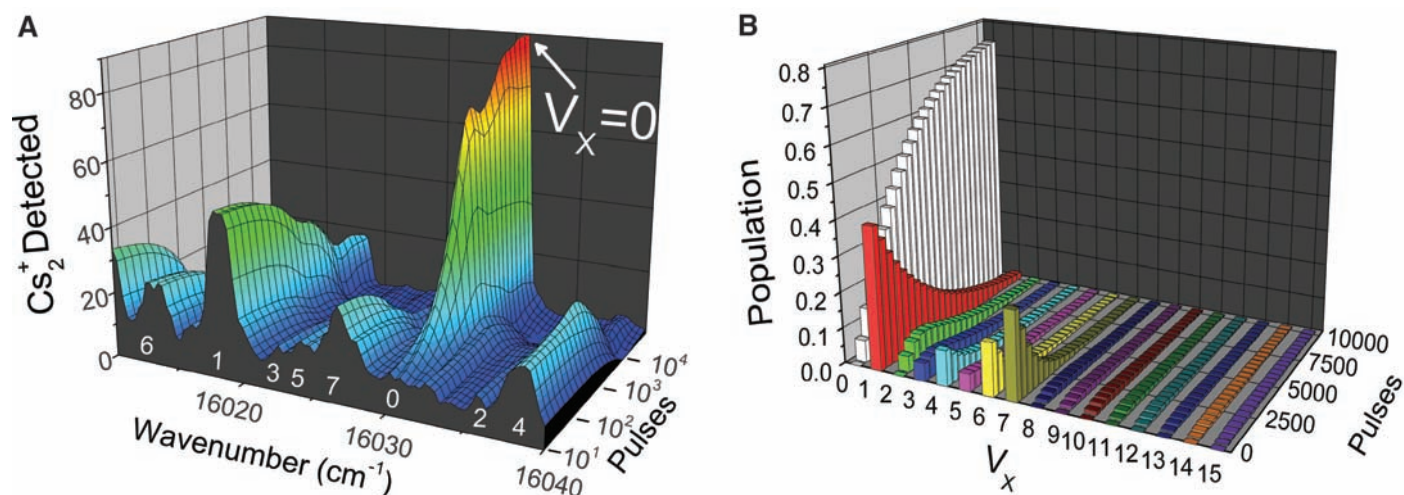
**Fig. 2.**  $\text{Cs}_2^+$  ion spectra.

(A) Spectrum without the shaped laser pulse. The spectrum has a background due to other REMPI processes that do not mask the resonance lines. Vertical dashed lines indicate the positions of all the resonances for vibrational transitions between the ground state,  $X^1\Sigma_g^+$  ( $v_X = 0$  to 7) and the electronically excited  $C^1\Pi_u$  state ( $v_C$ ). (B) Spectrum with the shaped laser pulse applied continuously, offset by 40 ions for higher visibility. The observed transitions from  $v_X = 0$  correspond to  $v_C = 0, 1, 2$ , and 3. Their broadening corresponds to the saturation of the resonance in the REMPI process. Most of the lines present in spectrum (A) are greatly reduced, whereas the  $v_X = 0$  lines grow more intense. The resonance labeled 1-4 indicates imperfect depopulation of  $v_X = 1$  because of the roughness of the shaping.



**Fig. 3.** Optical pumping scheme with a shaped femtosecond laser pulse. (A) (Top) Line gives the laser spectrum profile with shaping [also shown in (B)], close to a Gaussian profile sharply cut off at  $13,030 \text{ cm}^{-1}$ . (Bottom) 4- $f$  shaping arrangement (from right to left: grating, cylindrical lens  $f = 500 \text{ mm}$ , blocker, mirror). (B) Condon parabola indicating the importance (level of gray) of the Franck-Condon (FC) factors (square of the wave function overlap), corresponding to the relative transition probabilities from  $v_X$  to  $v_B$ . The diagonal line corresponds to the shaped laser cutoff frequency ( $13,030 \text{ cm}^{-1}$ ).

The hatched area cannot be accessed in the presence of the blocker. (C) Optical pumping scheme and vibrational wave functions. The vertical black boxes indicate the spectral bandwidth of the laser. In (B) and (C), arrows indicate the optical pumping for  $v_X = 4$  molecules. The most probable optical pumping scheme is to reach  $v_X = 0$  through excitation into  $v_B = 1$ . Step 1, excitation toward  $v_B = 1$ ; step 2, spontaneous decay to  $v_X = 0$ ; and step 3, molecules in  $v_X = 0$  are trapped. The incoherent dark state formed by the laser pulse shaping does not allow the excitation from  $v_X = 0$  to any  $v_B$  level.



**Fig. 4.** Temporal evolution (pulse separation = 12.5 ns) of the populations in the different vibrational levels of the ground state. Because of our weak laser intensity, the excitation probability is only 0.1% for a single pulse. **(A)** Experimental population versus the number of applied femtosecond pulses, smoothed from five

spectra (similar to Fig. 2 but taken after a controlled number of pulses). The frequencies correspond to transitions from  $v_x = 0 - 7$  to  $v_c$  levels (white label). **(B)** Theoretical simulation where we represent the temporal evolution of  $v_x = 0$  to 15 starting with initial conditions close to the experimental ones.

REMPI spectra (Fig. 2B). The intensity of the lines indicates efficient transfer of the molecules into the lowest vibrational level  $v_x = 0$ . By controlling the number of femtosecond laser pulses with an acousto-optic modulator, we analyzed the time dependence of the optical pumping scheme (Fig. 4A). At the weak laser intensities applied here, the transfer of population into the  $v_x = 0$  level is almost completed after an exposure of the sample to 5000 pulses over 60  $\mu\text{s}$ . Taking into account the efficiency of the detection, the detected ion signal corresponds to about 1000 molecules in the  $v_x = 0$  level in the MOT area and thus to a formation rate of  $v_x = 0$  molecules of more than  $10^5$  per second, which represent roughly 1% of the atomic loading flux in the MOT.

We have modeled the optical pumping process using the experimentally known  $X^1\Sigma_g^+$  and  $B^1\Pi_u$  potential curves (22, 23). In our perturbative regime, the excitation probabilities are proportional to the laser spectral density at the transition frequencies. The lifetime of the electronically excited state B ( $\sim 15$  ns) is close to the 12.5-ns repetition period of the femtosecond laser, leaving negligible accumulation of coherence in the sample from pulse to pulse (24). We then assumed in our rate equation model an instantaneous spontaneous decay. The model shows that the vibrational population ( $v_x$ ) proceeds by random walk, mostly through low vibrational levels, until reaching the  $v_x = 0$  level. More than 70% of the total population is transferred into the  $v_x = 0$  level (Fig. 4B) when we start from a distribution of vibrational levels close to the experimental one. The simulation shows that the limitation of the efficiency of the mechanism is in the optical pumping toward higher vibrational levels. Nevertheless, the simulation demonstrates that, for instance, increasing the bandwidth of the laser would reduce this detri-

mental pumping and would increase the population in  $v_x = 0$ . The theoretical model agrees well with the data in Fig. 4A. Furthermore, it indicates that only about five absorption/spontaneous emission cycles, corresponding to  $\sim 5000$  laser pulses, are necessary for a molecule to be transferred into the  $v_x = 0$  level. This small number of cycles does not substantially modify the temperature of the molecular sample. The theoretical simulation takes into account the rotational levels and demonstrates, for the experiment, the possibility to achieve rotational cooling for an adapted shaping, accurate enough to resolve the rotational structure.

The method—optical pumping of diatomic molecules using a shaped broadband source—is expected to be generally applicable to most molecular sample experiments that present a distribution of population of the low vibrational levels in the ground state. The efficiency will depend on the transition strengths between the different vibrational levels of the considered electronic states, but it could be optimized with a suitable shaping. The optical pumping should not be limited to cold samples of molecules prepared via photoassociation of cold atoms but should also be applicable to other cases, such as molecules in a molecular beam. Broadband shaped optical pumping could also be used as a repumping laser in laser manipulation of atoms and molecules, opening prospects in laser cooling of new species (25).

#### References and Notes

1. J. Doyle, B. Friedrich, R. V. Krems, F. Masnou-Seeuws, *Eur. Phys. J. D* **31**, 149 (2004).
2. R. V. Krems, *Int. Rev. Phys. Chem.* **24**, 99 (2005).
3. O. Dulieu, M. Raouf, E. Tiemann, *J. Phys. B* **39**, 19 (2006).
4. A. Fioretti *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **80**, 4402 (1998).
5. J. D. Weinstein, R. Decarvalho, T. Guillet, B. Friedrich, J. M. Doyle, *Nature* **395**, 148 (1998).

6. H. L. Bethlem, G. Berden, G. Meijer, *Phys. Rev. Lett.* **83**, 1558 (1999).
7. M. S. Eloff, J. J. Valentini, D. W. Chandler, *Science* **302**, 1940 (2003).
8. M. Gupta, D. Herschbach, *J. Phys. Chem. A* **103**, 10670 (1999).
9. S. A. Rangwala, T. Junglen, T. Rieger, P. W. Pinkse, G. Rempe, *Phys. Rev. A* **67**, 043406 (2003).
10. M. Theis *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **93**, 123001 (2004).
11. S. Jochim *et al.*, *Science* **302**, 2101 (2003), published online 13 November 2003; 10.1126/science.1093280.
12. K. Winkler *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **98**, 043201 (2007).
13. J. M. Sage, S. Sainis, T. Bergeman, D. Demille, *Phys. Rev. Lett.* **94**, 203001 (2005).
14. A. N. Nikolov *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **82**, 703 (1999).
15. G. Morigi, P. W. H. Pinkse, M. Kowalewski, R. de Vivie-Riedle, *Phys. Rev. Lett.* **99**, 073001 (2007).
16. D. J. Tannor, R. Kosloff, A. Bartana, *Faraday Discuss.* **113**, 365 (1999).
17. A. Bartana, R. Kosloff, D. J. Tannor, *J. Chem. Phys.* **99**, 196 (1993).
18. S. G. Schirmer, *Phys. Rev. A* **63**, 013407 (2000).
19. I. S. Vogelius, L. B. Madsen, M. Drewsen, *Phys. Rev. Lett.* **89**, 173003 (2002).
20. I. S. Vogelius, L. B. Madsen, M. Drewsen, *J. Phys. B* **37**, 4571 (2004).
21. M. Raab, G. Höning, W. Demtröder, C. R. Vidal, *J. Chem. Phys.* **76**, 4370 (1982).
22. W. Weickenmeier *et al.*, *J. Chem. Phys.* **82**, 5354 (1985).
23. U. Diemer, R. Duchowicz, M. Ertel, E. Mehdizadeh, W. Demtröder, *Chem. Phys. Lett.* **164**, 419 (1989).
24. D. Felinto, C. A. C. Bosco, L. H. Acioli, S. S. Vianna, *Opt. Commun.* **215**, 69 (2003).
25. J. T. Bahns, W. C. Stwalley, P. L. Gould, *J. Chem. Phys.* **104**, 9689 (1996).
26. C. M. Dion *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **86**, 2253 (2001).
27. We thank T. F. Gallagher for helpful discussions during the redaction of this article and acknowledge fruitful debates with F. Masnou-Seeuws, E. Luc-Koenig, A. Crubellier, and B. Chatel about the applications at the frontier of the ultracold and ultrafast fields. M.A. thanks the EC-Network EMALI. This work is supported by the Institut Français de Recherche sur les Atomes Froids. The laser cooling development is performed in the frame of the Agence Nationale de la Recherche grant NTOS-2 41885 CORYMOL.

23 April 2008; accepted 9 June 2008  
10.1126/science.1159496

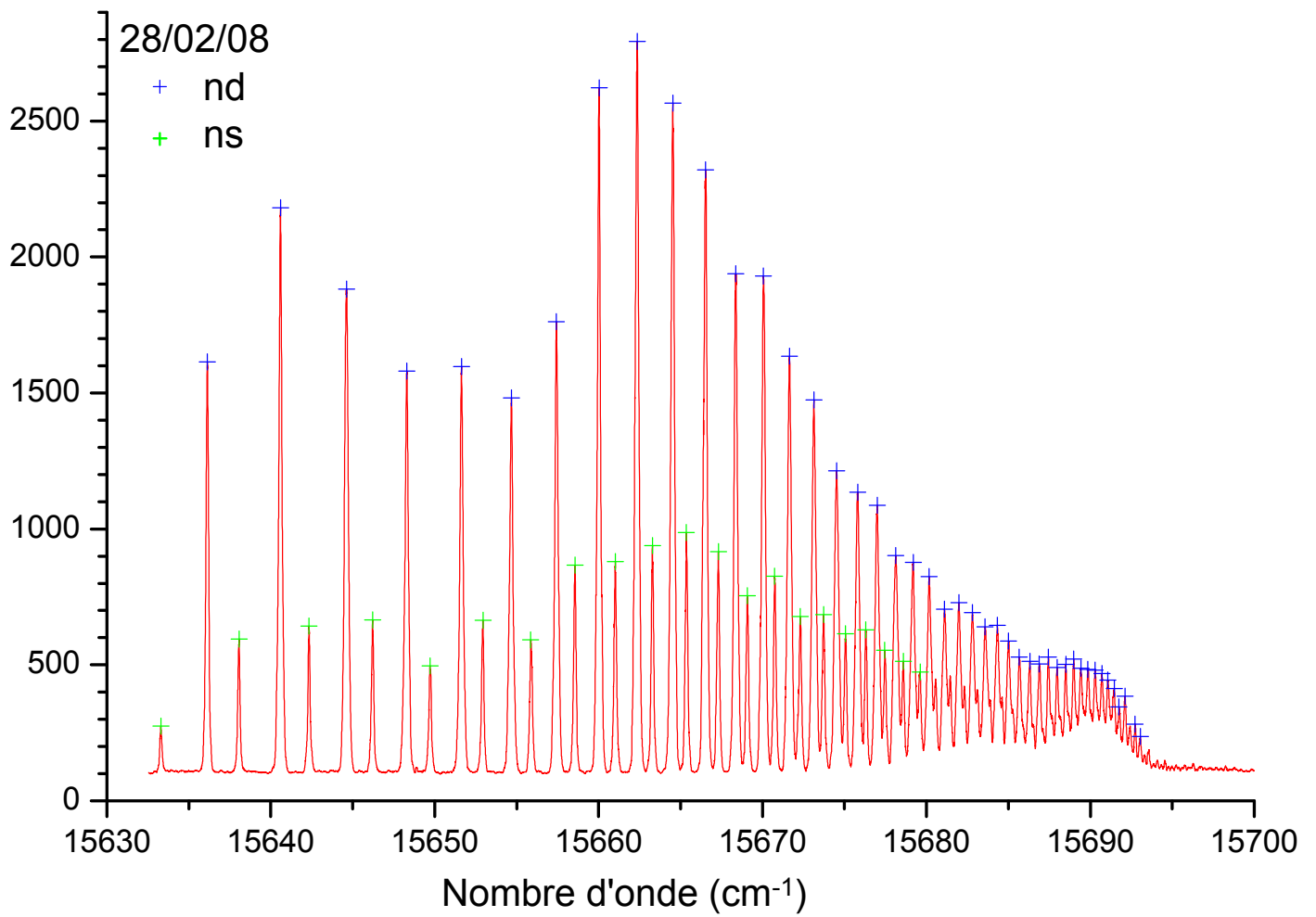






# Deuxième partie

## Atome de Rydberg





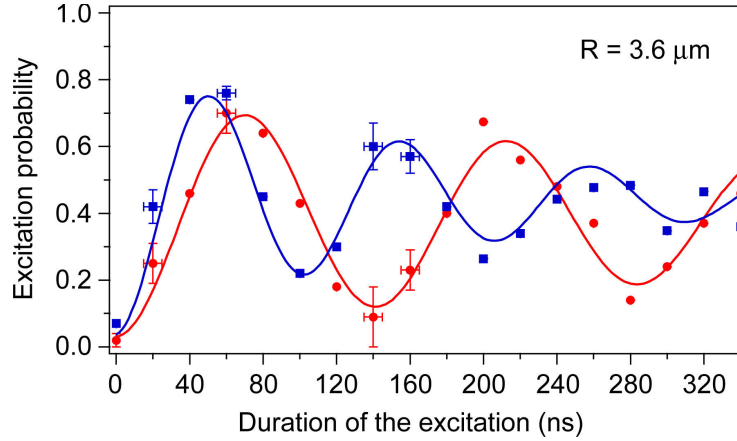
# Chapitre 7

## Atomes de Rydberg

Les atomes excités dans un état de Rydberg, ou atomes de Rydberg, de par leur grand nombre quantique principal,  $n$ , ont des propriétés remarquables [Gallagher, 1994]. L'électron excité est, en moyenne, très éloigné et peu lié par rapport au cœur (noyau + électrons non excités). Cette caractéristique rend les atomes de Rydberg très sensibles à leur environnement et donc à toute perturbation extérieure. En particulier, les atomes de Rydberg ont une très grande polarisabilité et peuvent présenter un grand moment dipolaire électrique. Ces propriétés très particulières des atomes de Rydberg ont été beaucoup étudiées dans les années 70-80. Elles se traduisent aujourd'hui dans des gaz d'atomes froids par un comportement où les effets à  $N$ -corps doivent être pris en compte [Mourachko et al., 1998]. En effet, l'interaction entre deux atomes peut excéder la distance moyenne entre les atomes de Rydberg dans le milieu excité. Il a été proposé d'utiliser ces interactions à longues portées pour réaliser l'intrication de deux atomes neutres, en particulier en utilisant l'effet de blocage dipolaire de l'excitation. Pour une paire d'atomes, la réalisation d'une porte quantique a été proposée dans la référence [Jaksch et al., 2000] et le contrôle du nombre d'atomes dans un état donné pour un ensemble mésoscopique est discuté dans la référence [Lukin et al., 2001]. Il est difficile d'affirmer que les états de Rydberg interviendront dans un ordinateur quantique, mais ils offrent aujourd'hui une situation assez idéale pour réaliser et contrôler l'intrication de systèmes quantiques, ce qui motive amplement ces recherches. Au cours des deux premières années de cette thèse, effectuée conjointement avec Thibault Vogt (pour la première année) puis avec Amodsen Chotia, nous nous sommes principalement focalisés sur l'étude des interactions dipôle-dipôle dans un gaz d'atomes de Rydberg et plus spécifiquement sur ce phénomène de blocage dipolaire de l'excitation Rydberg d'un ensemble d'atomes.

Plusieurs groupes ont récemment réalisé l'excitation Rydberg cohérente, en utilisant une excitation laser à plusieurs photons, sans peupler d'état intermédiaire. La signature attendue est l'observation d'oscillations de Rabi. Dans le cas d'atomes en interaction dipôle-dipôle, le blocage dipolaire conduit à une évolution avec une fréquence évoluant comme  $\sqrt{N}\Omega$  avec  $N$  le nombre d'atomes en interaction et  $\Omega$  la fréquence de Rabi à un atome. Trois groupes ont actuellement publié différents résultats sur l'excitation cohérente d'atomes de Rydberg dans un ensemble d'atomes froids [Heidemann et al., 2007, Johnson et al., 2008, Reetz-Lamour et al., 2008]. Dans la suite de nos expériences, nous collaborons actuellement

avec l'équipe d'Antoine Browaeys et Philippe Grangier de l'institut d'optique. Il s'agit ici d'exciter une paire d'atomes piégés individuellement dans deux micro-pièges très confinant dont la distance entre pièges est contrôlable (entre 18 et  $4\mu\text{m}$ ). Récemment dans une expérience dans laquelle nous sommes associés, qui n'est pas l'objet de cette thèse, l'effet collectif de l'excitation de deux atomes a été démontré, avec l'observation d'une fréquence de Rabi  $\sqrt{2}$  fois plus rapide que si un seul atome était présent (voir la figure 7.1).



**FIGURE 7.1** – Oscillation de Rabi lors de l'excitation vers des états de Rydberg. Les  $\bullet$  sont les mesures réalisées lorsque un seul atome est présent dans une des deux pinces optiques. Les  $\blacksquare$  représentent la probabilité d'excitation d'un des deux atomes, lorsqu'il y a un atome dans chaque pince, séparées l'une de l'autre par  $3.6\mu\text{m}$ . Dans le premier cas, la fréquence de Rabi mesurée est de  $7.0 \pm 0.2\text{MHz}$  et dans le deuxième cas de  $9.7 \pm 0.2\text{MHz}$ . Le rapport entre ces deux fréquences est de  $1.38 \pm 0.03$ , très proche de la valeur  $\sqrt{2}$  attendue.

Dans cette brève seconde partie, je présente un résumé des principales propriétés des atomes de Rydberg et de leurs interactions. J'introduis les articles publiés auxquels j'ai participé, et qui reprennent l'essentiel de nos résultats. Les détails et compléments de ces expériences sont donnés dans la thèse d'Amodsen [Chotia, 2008].

## 7.1 Résumé des propriétés des états de Rydberg

Nous considérons ici le cas des atomes de Rydberg simplement excités. Dans ce cas, nous considérons un électron de valence dans un état de Rydberg et un cœur comprenant le noyau et les autres électrons non excités. Nous pouvons donc, en première approximation, décrire les états comme des états hydrogénoïdes avec les énergies et fonctions d'onde connues. L'effet des électrons internes est traité avec la théorie du défaut quantique, où le nombre quantique principal,  $n$ , est remplacé par un nombre effectif,  $n^*$ , reflétant l'effet d'écrantage des électrons internes par rapport au noyau :

$$n^* = n - \delta_{nlj} \quad (7.1)$$

avec, par la formule de Ritz [Gallagher, 1994] :

$$\delta_{nlj} = \delta_0(lj) + \frac{\delta_2(lj)}{[n - \delta_0(lj)]^2} + \frac{\delta_4(lj)}{[n - \delta_0(lj)]^4} + \dots \quad (7.2)$$

Pour l'atome de césium, les paramètres  $\delta_0$  et  $\delta_2$  sont donnés dans [Goy et al., 1982] avec une précision de l'ordre du mégahertz sur les énergies (1-2 MHz pour  $n \sim 40$ ). L'article [Weber and Sansonetti, 1987] donne une meilleure précision pour les états  $ns_{1/2}$ ,  $np_{1/2}$ ,  $nd_{5/2}$ ,  $nf_{5/2}$  et  $ng_{7/2}$ , et le développement limité est étendu sur des ordres plus grands. Le tableau suivant donne un récapitulatif de ces paramètres, en prenant les meilleures valeurs disponibles à chaque fois, avec seulement les trois premiers paramètres lorsque les valeurs proviennent de [Weber and Sansonetti, 1987] ou deux paramètres pour [Goy et al., 1982].

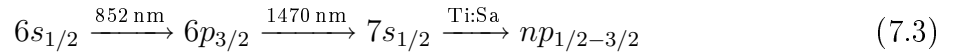
série	$\delta_0$	$\delta_2$	$\delta_4$
$ns$	4.049 356 65(38)	0.237 703 7	0.255 401
$np_{1/2}$	3.591 589 50(58)	0.360 926	0.419 05
$np_{3/2}$	3,559 058	0,374 0	
$nd_{3/2}$	2,475 365	0,555 4	
$nd_{5/2}$	2.466 315 24(63)	0.013 577	-0.374 57
$nf_{5/2}$	0.033 41424(96)	-0.195 674	0.289 53
$nf_{7/2}$	0,033 537	-0,191	
$ng_{7/2}$	0.007 038 65(70)	-0.049 252	0.012 91

En utilisant la théorie du défaut quantique, la plupart des propriétés des atomes de Rydberg peuvent être exprimées en fonction du nombre quantique principal effectif. Le tableau suivant récapitule les propriétés principales, avec par exemple l'état  $40p$  du césium.

Propriétés	Dépendance avec $n^*$	Loi	40p du Cs
Energie de liaison	$n^{*-2}$	$\frac{R_y}{n^{*2}}$	$82.638 \text{ cm}^{-1}$
Intervalle énergétique entre deux niveaux consécutifs ( $l=1$ )	$n^{*-3}$	$\frac{2R_y}{n^{*3}}$	$\sim 4.5 \text{ cm}^{-1}$
Rayon orbital	$n^{*2}$	$a_0 n^{*2}$	127 nm
Section efficace géométrique	$n^{*4}$	$\pi a_0^2 n^{*4}$	$10^6 \text{ \AA}^2$
Moment dipolaire électrique	$n^{*2}$	$\frac{3}{2} n^{*2} e a_0$	$-971 e a_0$
Polarisabilité en champ faible	$n^{*7}$		$10 \text{ MHz}/(\text{V}/\text{cm})^2$
Durée de vie incluant le corps noir	$n^{* -3}$		$47 \text{ \mu s}$
Champ d'ionisation classique	$n^{* -4}$	$\frac{\pi \epsilon_0}{e^3} \frac{R_y^2}{n^{*4}}$	$182.4 \text{ V}/\text{cm}$

## 7.2 Montage expérimental

Le montage expérimental est très similaire à celui utilisé pour les molécules (voir chapitre 2). Nous avons utilisé pour toutes nos expériences sur les atomes de Rydberg une excitation continue à trois étages :

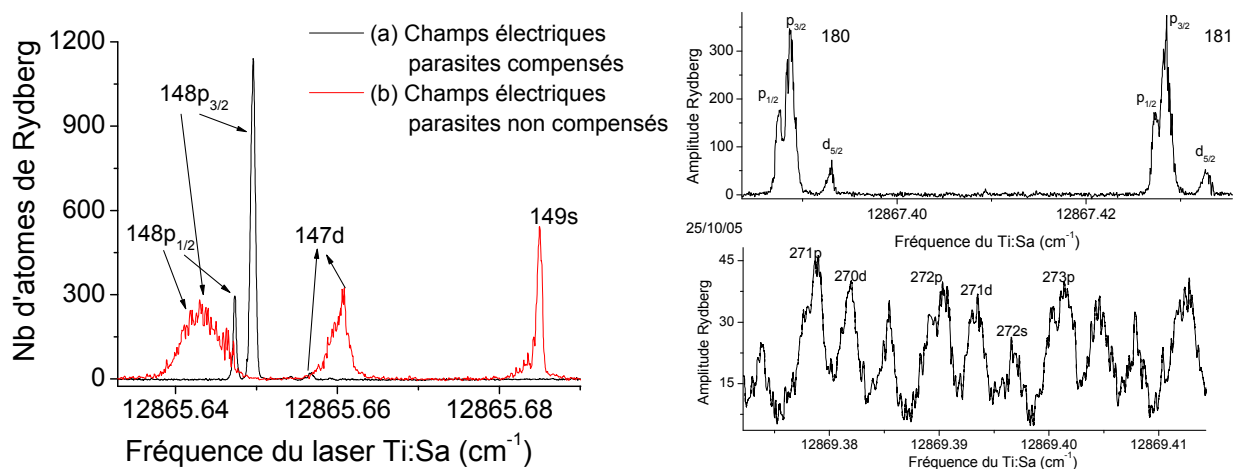


avec pour le premier étage, soit les lasers du piège mis à résonance pendant l'excitation, soit une diode en cavité étendue, asservie par absorption saturée sur la raie D2 du césium. Pour le deuxième étage, nous utilisons une diode en cavité étendue (Toptica DL-100) à 1470 nm, asservie dans une cellule de césium par absorption à deux couleurs (852 + 1470 nm) (voir p.76 de la thèse de Thibault [Vogt, 2006]). Le dernier étage est réalisé avec le laser Saphir-Titane entre 770 et 800 nm selon l'état choisi. Tous ces lasers sont contrôlés en intensité par des modulateurs acousto-optique (AOM) permettant de réaliser des durées d'excitations de 100 ns à plusieurs microsecondes. Pour la plupart des expériences de blocage, nous avons appliqué l'excitation pendant 300 ns. Avec cette durée d'excitation, le nombre d'ions, provenant de la ionisation des atomes de Rydberg (voir chapitre 11), est très faible et en même temps l'élargissement de la largeur spectrale des lasers par la limite de Fourier n'est pas trop importante ( $\Delta T \cdot \Delta \nu \approx 0.5$ ). Avec ces trois lasers nous obtenons une résolution d'environ 5 MHz pour l'excitation, principalement limitée par la durée de vie de l'état  $7s$  (56.5 ns). Pour travailler avec une densité la plus uniforme possible et maximum, nous avons focalisé et croisé les deux lasers (1470 nm et Ti:Sa) au centre du piège, avec des tailles de faisceau (waist) de respectivement 105  $\mu\text{m}$  et 75  $\mu\text{m}$ .

La détection des atomes de Rydberg est réalisée en appliquant un champ électrique pulsé sur les deux grilles entourant le piège, permettant l'ionisation des atomes de Rydberg, puis accélérant les ions formés vers le détecteur ionique (MCP). Le signal, tout comme pour les expériences de molécules froides est enregistré à l'aide d'un oscilloscope numérique. Si la

rampe de l'impulsion de champ électrique, envoyée pour ioniser les atomes, n'est pas trop raide (selon l'état  $n$  étudié), nous pouvons séparer le signal des ions qui se sont formés pendant l'excitation du signal des atomes de Rydberg. De plus comme cela a déjà été précisé dans la partie 2.2, nous pouvons compter les ions un à un. Ceci nous sera très utile pour bien contrôler le blocage dipolaire, et être sûr de ne pas avoir d'effet provenant d'ions formés avant ou pendant l'excitation.

En compensant très proprement (à mieux que 1 mV/cm) les champs électriques (continus) et en limitant au maximum tous les bruits radio-fréquence, nous avons pu exciter, en résolvant la structure fine, des atomes de Rydberg jusqu'à  $n = 180$  (voir figure 7.2).



**FIGURE 7.2** – Spectres d'excitation Rydberg : à gauche avec et sans les compensations des champs parasites (champs électriques constants + champs rf) A droite, haut, spectre entre l'état 180 et 181, la structure fine est juste résolue, la compensation n'est pas parfaite, il reste un petit peu de l'état d, mais pas de s. Bas, spectre autour de  $n=270$ , la compensation n'est pas suffisante, tous les états sont excités (p, d et s) et la structure fine n'est plus résolue.





## Chapitre 8

# Blocage dipolaire à résonance de Förster : [Vogt et al., 2006]

Pour contrôler les interactions dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg nous avons utilisé, pour notre première démonstration du blocage dipolaire de l'excitation, une résonance collisionnelle, ou résonance de Förster [Förster, 1948]. Cette résonance intervient lorsqu'une paire d'atomes dans un état, est dégénérée en énergie avec un autre état de paire [Mourachko et al., 1998, Anderson et al., 1998]. Par exemple lors de l'excitation d'atomes de Rydberg dans les état  $np$ , l'énergie des deux atomes dans les états  $np$  peut être égale à l'énergie des deux atomes dans les états  $ns$  et  $(n + 1)s$ , la réaction suivante est alors possible :



Pour que cette réaction soit possible il faut que l'énergie des deux niveaux  $np$  soit entre l'énergie des deux niveaux  $s$  voisins ( $ns$  et  $(n + 1)s$ ). Pour le césium cela est possible et contrôlable par champ électrique pour  $n < 42$  (pour les niveaux fins  $p_{3/2}$ ), pour des  $n$  plus élevés la paire  $npnp$  est toujours d'énergie inférieure à la paire  $ns(n + 1)s$ . La figure 8.1 donne un diagramme Stark (en fonction du champ électrique) de niveaux de Rydberg. Nous voyons clairement que, pour un champ donné, l'état  $p_{3/2}$  est compris entre deux états  $s$ .

En considérant les états pour les paires d'atomes et uniquement les niveaux  $s$  et  $p$ , le croisement qui a normalement lieu à la résonance est évité par l'interaction dipôle-dipôle. Il faut donc considérer les nouveaux états propres du système décomposés sur la base des

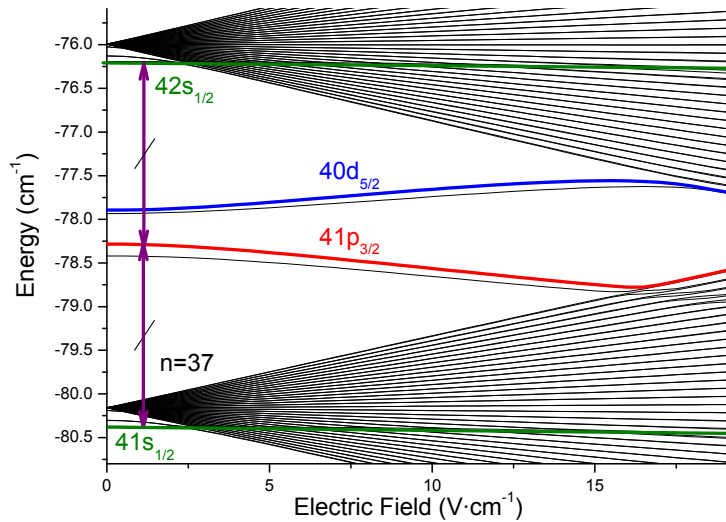
états propres en champ nul et sans interaction (figure 8.2) :

$$\begin{aligned} |+\rangle &= \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\Psi_{pp}\rangle + \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\Psi_{ss}\rangle \\ |-\rangle &= \cos\left(\frac{\theta}{2}\right) |\Psi_{pp}\rangle - \sin\left(\frac{\theta}{2}\right) |\Psi_{ss}\rangle \end{aligned} \quad (8.2)$$

avec  $\tan\theta(F) = \frac{v_{dd}}{\Delta(F)/2}$ , où  $\Delta(F)$  est l'écart en énergie (en champ  $F$ ) entre les deux niveaux non perturbés  $|\Psi_{ss}\rangle$  et  $|\Psi_{pp}\rangle$  et  $v_{dd}$  est l'interaction dipôle-dipôle qui peut s'écrire, en négligeant la partie angulaire :

$$v_{dd} \simeq \frac{\mu_{nsnp}\mu_{(n+1)snp}}{4\pi\epsilon_0 R^3} \quad (8.3)$$

avec  $\mu_{nsnp}$  et  $\mu_{(n+1)snp}$  les moments dipolaires correspondant aux transitions entre les états  $s$  et  $p$ .



**FIGURE 8.1** – Diagramme Stark autour de l'état 41p du césium. La position de la résonance de Förster est indiquée par les deux flèches

Nous avons utilisé une résonance de Förster pour notre première démonstration du blocage dipolaire, car elles permettent de contrôler et de maximiser l'interaction, simplement en changeant un champ électrique externe. Ainsi, bien que la résonance que nous avons choisie est limitée à des niveaux en dessous de  $n = 42$ , nous pouvons tout de même voir l'effet du blocage. De plus avec cette résonance, nous sommes sûrs que des ions éventuels ne perturbent pas notre mesure, en effet, les états que nous considérons ( $n < 42$ ) sont peu sensibles aux ions et de plus, comme nous allons le voir par la suite, l'état  $|+\rangle$  peuplé à gauche de la résonance (pour des champs électriques faibles) est répulsif pour la paire d'atome considérée (voir la figure 8.2), ainsi, les ions formés par collisions Penning entre atomes de Rydberg sont très fortement limités. A l'inverse, à droite de la résonance, l'état peuplé est l'état  $|-\rangle$  qui est attractif. En effet, une grande partie des ions présents dans

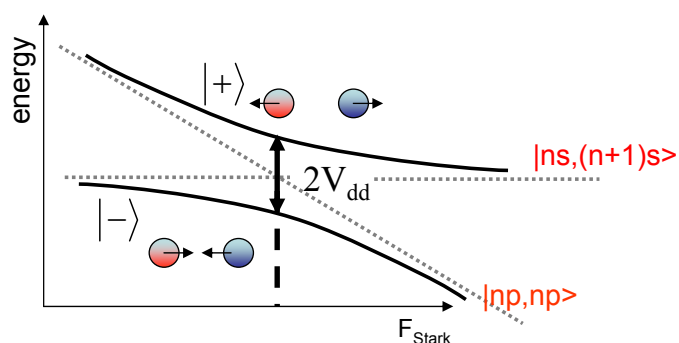


FIGURE 8.2 – Croisement évité en considérant les énergies de paires d'atomes, en interaction.

les gaz de Rydberg froids sont créés par collision entre deux atomes de Rydberg. Nous observons donc beaucoup plus d'ions à droite qu'à gauche de la résonance, mais nous ne voyons pas d'effet de ces ions sur le signal de blocage (figure 8.3).

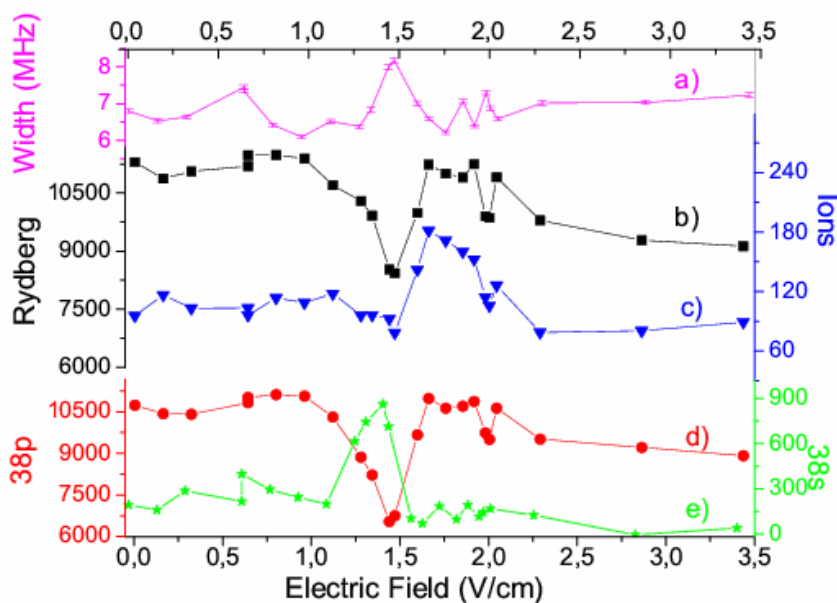


FIGURE 8.3 – Etude d'une résonance de Förster en excitant l'état  $38p_{3/2}$ .

(a) Largeur spectrale des raies, un élargissement apparent est visible, dû à l'effet de saturation de l'excitation.

(b) Nombre d'atomes de Rydberg. Au niveau de la résonance, le signal est plus faible → blocage dipolaire.

(c) Nombre d'ions, à droite de la résonance, on voit une augmentation rapide, due aux collisions entre les atomes des paires attractives excitées.

(d) Nombre d'atomes de Rydberg dans l'état  $38p_{3/2}$ .

(e) Nombre d'atomes de Rydberg transférés dans l'état  $38s_{1/2}$  lors de l'échange (équation 8.1).

Les principales limitations du blocage ( $\sim 30\%$ ) dans cette expérience proviennent du fait que nous excitons seulement des niveaux relativement bas ( $n < 42$ ), mais aussi que

nous sommes limité à un faible nombre d'atomes excités, i.e. à une faible densité. En effet, pour augmenter le nombre d'atomes nous devons augmenter la puissance des lasers (Ti:Sa principalement) mais à partir d'une certaine puissance les transitions sont saturées et les raies sont élargies, limitant l'effet de blocage (voir la figure 3 de l'article).

Dans cet article, nous observons également un effet de blocage dipolaire créé par les dipôles induits par le champ électrique (figure 8.3.b). Ce résultat est annonciateur de notre étude suivante, où nous avons contrôlé l'interaction par un champ électrique.

## Dipole Blockade at Förster Resonances in High Resolution Laser Excitation of Rydberg States of Cesium Atoms

Thibault Vogt,<sup>\*</sup> Matthieu Viteau, Jianming Zhao,<sup>†</sup> Amodsen Chotia, Daniel Comparat, and Pierre Pillet

*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France*

(Received 5 March 2006; published 24 August 2006)

High resolution laser excitation of  $np$  Rydberg states of cesium atoms shows a dipole blockade at Förster resonances corresponding to the resonant dipole-dipole energy transfer of the  $np + np \rightarrow ns + (n + 1)s$  reaction. The dipole-dipole interaction can be tuned on and off by the Stark effect, and such a process, observed for relatively low  $n(25-41)$ , is promising for quantum gate devices. Both Penning ionization and saturation in the laser excitation can limit the range of observation of the dipole blockade.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.97.083003](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.97.083003)

PACS numbers: 32.80.Rm, 32.80.Pj, 34.20.Cf, 34.60.+z

Rydberg atoms have long been known to have huge polarizabilities leading to exaggerated collisional properties of room temperature atoms, in particular, large cross sections and long interaction times [1]. These properties have stimulated great interest in the possibility of controlling the strong long-range interactions between cold atoms [2–4], which could be particularly exciting for quantum information applications [5,6]. One interesting process is the possibility of the dipole blockade in the Rydberg excitation of atoms, due to the dipole-dipole interaction shifting the Rydberg energy from its isolated atomic value. The use of the dipole blockade of the excitation has been proposed as a very efficient realization of a scalable quantum logic gate [6]. In a large ensemble of atoms, the first excited Rydberg atoms shift the resonance for their non-excited neighbors and prevent their excitation with a narrow-bandwidth laser. A partial, or local, blockade of the Rydberg excitation is expected. If the volume of the laser excitation is small enough, no two-atom collective excitation can occur, producing an atomic ensemble in a singly excited collective state.

Up until now, there has been no evidence of a dipole blockade. In a zero electric field, atomic Rydberg states do not have permanent dipole moments, and no dipole blockade is expected. Second order dipole-dipole or van der Waals coupling between Rydberg atoms can occur, and a suppression of the excitation corresponding to a partial, or local, blockade has been reported in excitation of high Rydberg states ( $n \sim 70-80$ ) using a pulsed amplified single mode laser [7]. Cw excitations have also been performed showing the suppression of the excitation [8] and studying the sub-Poissonian atom counting statistics [9]. It has been noticed that, for long-duration excitations, the appearance of ions can prevent the observation of the blockade [9]. Another limitation of the blockade which we underscore in this Letter is laser power broadening. For a broadband excitation, the suppression of the excitation is not expected. Rather a band of levels can be excited with a density-dependent broadening, which has been probed using microwave transitions [10,11], or laser depumping [12]. In the presence of an electric field, Rydberg atoms

can have a significant permanent dipole moment, but different couplings should be considered to understand the behavior of the excitation and of the blockade. A simpler situation is to use a configuration similar to Förster resonances [13] which corresponds to a strong and dominant dipole-dipole coupling at low electric field. The Förster (or fluorescence) resonance energy transfer is commonly used as a spectroscopic technique based on long-range dipole-dipole coupling to estimate small distances and dynamics between fluorescent molecules [14,15].

In this Letter, we report the observation of the dipole blockade of the cesium Rydberg excitation using cw lasers. We take advantage of the Förster resonance (FR)

$$np_{3/2} + np_{3/2} \rightarrow ns + (n + 1)s, \quad (1)$$

obtained when the  $np_{3/2}$  Stark level is Stark shifted midway in the energy diagram between the levels  $ns$  and  $(n + 1)s$  [2], which exists only for  $n \leq 41$ . The average dipole-dipole interaction is given by  $W \sim \mu\mu'R^{-3}$ , where  $\mu, \mu' \sim n^2$  a.u. are the dipoles corresponding to the transitions  $np_{3/2} \rightarrow ns$  and  $np_{3/2} \rightarrow (n + 1)s$ , respectively, and  $R$  is the interatomic distance. At FR, we observe a significant decrease  $\sim 30\%$  of the total number of excited ( $s$  and  $p$ ) Rydberg atoms  $N_{\text{tot}}$  interpreted as the result of a dipole blockade.

The details of the experimental setup have been described in several papers [2,4,12]. Here three cw lasers provide a high resolution multistep scheme of excitation, as depicted in Fig. 1(a). The Rydberg atoms are excited from a cloud of  $5 \times 10^7$  cesium atoms (temperature 200  $\mu\text{K}$ , characteristic radius  $\sim 300 \mu\text{m}$ , peak density  $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) produced in a standard vapor-loaded magneto-optical trap (MOT). The first step of the excitation,  $6s, F = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, F = 5$ , is provided by the trapping lasers (wavelength  $\lambda_1 = 852 \text{ nm}$ ). The density of excited,  $6p_{3/2}$ , atoms can be modified by switching off the repumper lasers before the excitation sequence. The second step,  $6p_{3/2}, F = 5 \rightarrow 7s, F = 4$ , is provided by an infrared diode laser in an extended cavity device (wavelength  $\lambda_2 = 1.47 \mu\text{m}$ , bandwidth 100 kHz, and available

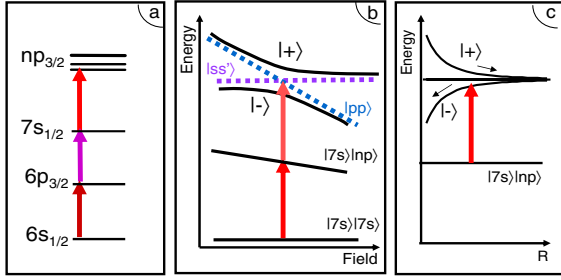


FIG. 1 (color online). (a) Three-step scheme of excitation for  $np_{3/2}$  Rydberg levels. (b) Excitation of a pair of atoms at the Förster resonance. The dipole-dipole coupling  $W \sim \mu\mu'R^{-3}$  leads to an avoided crossing between the energy levels of the pair of atoms  $pp \equiv |np_{3/2}\rangle \otimes |np_{3/2}\rangle$  and  $ss' \equiv |ns\rangle \otimes |(n+1)s\rangle$ . At resonance, the eigenstates are  $|+\rangle = (pp + ss')/\sqrt{2}$  and  $|-\rangle = (pp - ss')/\sqrt{2}$ . (c) Internuclear energy dependence and excitation of the states  $|+\rangle$  and  $|-\rangle$  states corresponding to mutual repulsive and attractive forces between the two atoms, respectively.

power 20 mW). The experimental average intensity is  $\sim 3$  mW/cm<sup>2</sup>, twice the saturation one. The last step of the excitation,  $7s, F = 4 \rightarrow np_{3/2}$  (with  $n = 25\text{--}45$ ), is provided by a titanium:sapphire (Ti:Sa) laser. The wavelength  $\lambda_3$  ranges from 770 to 800 nm, the bandwidth is 1 MHz, and the available power is 400 mW. The Ti:Sa laser is switched on during a time  $\tau = 0.3 \mu\text{s}$  by means of an acousto-optic modulator. The beams of the infrared diode laser and Ti:Sa laser cross with an angle of  $67.5^\circ$  and are focused into the atomic cloud with waists of 105 and 75  $\mu\text{m}$ , respectively. Their polarizations are both linear and parallel to the direction of the applied electric field, leading to the excitation of the magnetic sublevel  $np_{3/2} |m| = 1/2$ . The spectral resolution  $\Delta\nu_L$  of the excitation is of the order of 6 MHz, limited by the lifetime 56.5 ns of the  $7s$  state and by the duration and the spectral width of the Ti:Sa laser pulse. The magnetic quadrupole field of the MOT is not switched off during the Rydberg excitation phase; it contributes less than 1 MHz to the observed linewidths. The Rydberg atoms are selectively ionized and then detected by applying, just after the Ti:Sa laser pulse, a high field pulse with a rise time of 700 ns.

The experimental procedure is based on spectroscopy of Stark  $np_{3/2}$  states by scanning the optical frequency of the Ti:Sa laser pulse at a repetition rate of 80 Hz for different atomic densities and for different Ti:Sa laser intensities.

Figure 2(a) shows the field dependence of the total number of Rydberg atoms  $N_{\text{tot}}$  when the Ti:Sa laser is resonant with the transition  $7s \rightarrow 38p_{3/2}$ . At zero field,  $N_{\text{tot}}$  is about 4700, which gives an estimation of the peak density  $3.0 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . The figure exhibits a marked minimum of  $N_{\text{tot}}$  at FR (reaction 1) for  $F = 1.46$  V/cm. Such a result is interpreted as the signature of the dipole blockade. It means that no pairs of close atoms can be excited at FR if the dipole-dipole coupling  $W$  exceeds the

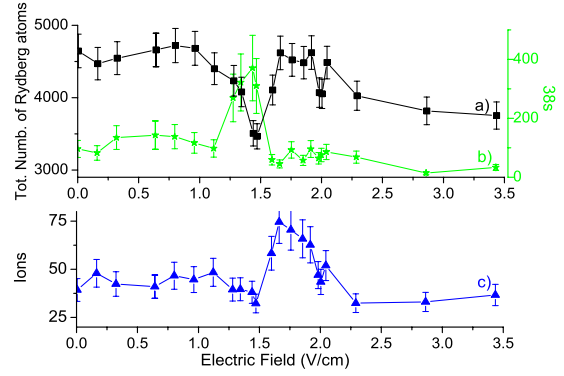


FIG. 2 (color online). Dipole blockade for the  $38p_{3/2}$  level versus the applied electric field for a  $7s$ -atom density  $\sim 8 \pm 3 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ . For each recorded point of the curves, the Ti:Sa laser is resonant with the transition  $7s \rightarrow 38p_{3/2}$ , with a power  $\sim 8$  mW corresponding to an average intensity of  $45 \text{ W/cm}^2$ . (a) Total number of Rydberg atoms, (b) number of  $38s$  atoms, and (c) number of ions. (a)–(c) Error bars indicate measurement uncertainties.

resolution of the laser excitation  $\Delta\nu_L \sim 6$  MHz, i.e., if the interatomic spacing  $R \sim (\mu\mu'/W)^{1/3}$  is smaller than  $R_{\text{min}} \sim (\mu\mu'/\Delta\nu_L)^{1/3}$ . For  $n = 38$ , we obtain  $R_{\text{min}} \sim 4 \mu\text{m}$ , which is compatible with the average interatomic distance in the center of the Rydberg cloud  $R_{\text{av}} \sim 4.8 \mu\text{m}$  deduced from the measured Rydberg atom number and peak density 3400 and  $2.2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$ , respectively (the corresponding mean dipole-dipole interaction is  $W_{\text{av}} \sim 3.3$  MHz). Outside FR,  $N_{\text{tot}}$  is relatively constant at low fields but decreases at fields higher than 2.5 V/cm. As mentioned in the introduction, the  $p, d, \dots$  characters in the Stark  $p$  level create a permanent atomic dipole and modify the excitation and interatomic couplings. Studies on these couplings are in progress and are not the subject of this Letter. Figure 2(b) shows the field evolution of the population transferred in the  $38s$  level, selectively detected. The  $s$  transfer signal is maximum at FR with the same FR field width (FWHM) as the one observed in Fig. 2(a) for  $N_{\text{tot}}$ . Figure 2(c) corresponds to a weak ion signal which is recorded with the Rydberg one. Their number is less than 1% of  $N_{\text{tot}}$ , relatively constant except on the high field wing of FR, where the number of ions increases up to  $\sim 2\%$ . As shown in Fig. 1(c), on the high field wing of FR, pairs of close atoms are excited in a situation of a mutual attractive dipolar force [4,12], responsible for Penning ionization [16]. This weak number of ions adds no broadening to the Rydberg resonance lines. Similar features to those of Fig. 2 are obtained for FRs with  $n = 25\text{--}41$ . For  $n \geq 42$ , the FR no longer exists. A limitation of the excitation at zero field is, nevertheless, observed for  $n = 42$  because the small energy gap  $-9.5$  MHz between  $pp$  and  $ss'$  pairs corresponds to a quasi-Förster resonance.

The effect of the dipole blockade depends on the initial atomic density (here the  $7s$  density), as it is analyzed for the  $36p_{3/2}$  FR which occurs at  $F = 2.52$  V/cm [Fig. 3(a)]. Figure 3(b) displays two spectra of the resonance line, one recorded far from FR at  $F' = 0.86$  V/cm (labeled 1), the other one at FR (labeled 2). At FR, a clear effect of the dipole blockade appears in the center of the line with a 30% dipole blockade of the excitation. The dipole blockade does not occur in the wings of the resonance lines mostly due to the reduced number of excited Rydberg atoms. Figure 3(c) compares the total number of Rydberg atoms excited at FR versus the one outside FR (at 1.37 V/cm) for two different peak densities of  $7s$  atoms,  $D \sim 8 \pm 3 \times 10^9$  cm $^{-3}$  (case also considered in Figs. 2 and 4) and  $D/3 \sim 2.7 \times 10^9$  cm $^{-3}$ . For each density, the number of Rydberg atoms is increased by raising the Ti:Sa laser power. The effect of the dipole blockade is characterized by the gap between the experimental data and the straight line of slope 1. In both cases, it appears when more than 1000 Rydberg atoms are excited [see the solid line arrows

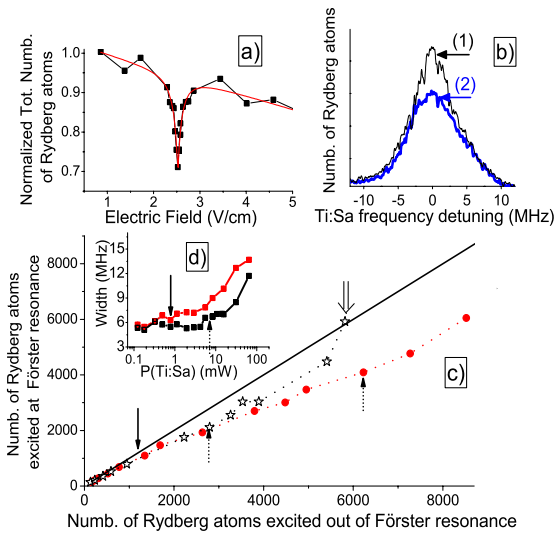


FIG. 3 (color online). Dipole blockade for the  $36p_{3/2}$  level. Similar conditions as Fig. 2 are used in (a) and (b). (a) Field sweep of the FR. The signal is normalized to one at 0.86 V/cm. (b) Excitation spectral lines for two different fields: (1) at FR ( $F = 2.52$  V/cm) and (2) off FR at 0.86 V/cm. (c) Total number of Rydberg atoms at FR versus the one off FR ( $F' = 1.37$  V/cm), for the  $7s$ -atom densities  $D \sim 8 \pm 3 \times 10^9$  cm $^{-3}$  (solid circles) and  $D/3$  (empty stars). The Ti:Sa power ranges 0–14 and 0–67 mW for the  $D$  and  $D/3$  densities, respectively. (d) Linewidths of the  $7s \rightarrow 36p_{3/2}$  spectral line, versus the Ti:Sa power  $P$  at both fields  $F$  (upper curve) and  $F'$  (lower curve). (c) and (d) Solid line arrows indicate the beginning of the dipole blockade, dashed arrows the beginning of the line broadening due to the power saturation. (c) A double down arrow indicates the complete power saturation of the excitation [ $P(\text{Ti:Sa}) > 60$  mW] in the case of the  $D/3$  density (the blockade is no longer observed). A similar result is obtained for the  $D$  density when the number of Rydberg atoms reaches  $\sim 12000$ .

in Fig. 3(c)] and both curves present the same evolution up to 2000 Rydberg excited atoms at FR. Then the evolutions differ, the dipole blockade being much less efficient for the density  $D/3$ . This behavior is due to the laser power saturation of the excitation ( $\propto n^3$ ), reached when the Rabi frequency associated with the  $7s \rightarrow np_{3/2}$  transition is close to the spontaneous emission rate of the  $7s$  level. For both densities, the maximum blockade is reached at a  $\sim 8$  mW laser power [see the two dashed arrows in Fig. 3(c)] and becomes less efficient for a higher power. Figure 3(d) shows outside FR the appearance of the broadening of the Rydberg resonance lines with the laser power. The resolution of the laser excitation  $\Delta\nu_L$  increases from 6 to 12 MHz. Thus, the excitation of pairs of closer atoms becomes possible at FR, preventing the dipole blockade. As mentioned before, at FR the dipole blockade is more efficient in the center of the line than on the wings, leading to an apparent broadening compared to the linewidths far from FR [see Figs. 3(b) and 3(d)]. To conclude, three kinds of conditions have to be fulfilled to realize the dipole blockade: the control of spurious effects (ions or stray fields), the nonsaturated laser excitation, and the highest possible spectral resolution. The measured dipole blockade rates depend on our experimental conditions and could be optimized especially at low  $n \sim 25$ , where they are strongly limited by the power saturation reached at  $\sim 2.5$  mW. The dependence of the dipole-dipole interaction with the angular distribution of atoms [17] will provide the ultimate limit for the efficiency of the dipole blockade.

After conversion of the  $38p_{3/2}$  and  $38s$  FR widths [shown in Fig. 2(a)] to frequency by using the Stark shift of the  $p$  level [see Fig. 1(b)], we obtain  $50 \pm 10$  MHz

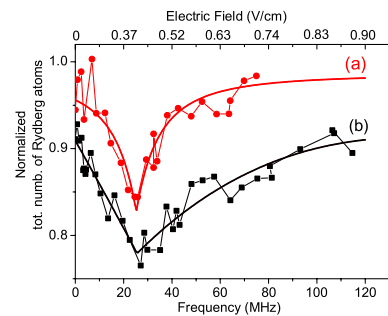


FIG. 4 (color online). Normalized total number of excited  $41p_{3/2}$  Rydberg atoms versus the Stark shift (V/cm and MHz) of the  $41p_{3/2}$  Stark level. The electric field has been converted to frequency using the experimental Stark shifts, in agreement with calculated ones. The two curves correspond to two different Rydberg atom number at Förster resonance, 3000 (circles) and 5000 (squares), obtained for laser powers 8 and 20 mW, respectively. The normalization factor is the number of atoms excited at a higher frequency (200 MHz). The fits use an empirical law not given here. The widths (FWHM) of the above Förster resonances are  $20 \pm 5$  and  $90 \pm 30$  MHz, respectively.



(FWHM). In this experiment, the FR width is 1 order of magnitude larger than the mean dipole-dipole interaction  $W_{av}$ , limited by the resolution of excitation  $\Delta\nu_L$ . This result appears surprising but is in agreement with the measured FR widths of the  $s$  transfer in the experiments with a broadband laser excitation [2,3,12]. The interpretation of those experiments is based on the interplay between two-body and many-body effects [11,18,19]. The latter includes the migration of the  $s$  excitation [ $ns$  or  $(n+1)s$ ] in the  $p$  state environment by excitation exchange due to dipole-dipole resonant exchange processes

$$ns + np_{3/2} \rightarrow np_{3/2} + ns$$

and  $(n+1)s + np_{3/2} \rightarrow np_{3/2} + (n+1)s.$  (2)

The many-body effects have been experimentally investigated in detail [11] by modifying the Rydberg environment. They are roughly analogous to the diffusion of spins in glass. The role of reactions (2) probably has to be considered in our experiment. Figure 4 shows the FR plotted versus the Stark frequency shift in the case of the  $41p_{3/2}$  level for two different numbers of Rydberg atoms at FR, 3000 (curve *a*) and 5000 (curve *b*). The dipole blockade leads, respectively, to  $\sim 15\%$  and  $25\%$  suppression of the Rydberg excitation and the FR widths are 20 and 90 MHz, respectively. FR (a) presents a symmetric resonance shape, while FR (b) is asymmetric, indicating a different dynamics for pairs of excited atoms submitted to a mutual repulsive (weak electric field) or attractive (strong electric field) force [see Fig. 1(c)]. The full analysis will require consideration of the dynamics of the interacting atoms, the saturation of the excitation, and many-body effects occurring during the excitation.

To conclude, we have observed evidence of a 30% dipole blockade of the Rydberg excitation at Förster resonance, controlled via the Stark effect. The observation of the total dipole blockade, meaning a single atom collective excitation, is still a challenge. It implies a volume of the Rydberg sample with a radius of the order of  $R_{min}$ . Here we observe the Förster resonance up to  $n = 41$ , limiting  $R_{min}$  at the value of  $4 \mu\text{m}$ . The choice of another Förster configuration with  $n$  of the order of 100 or more increases  $R_{min}$  up to  $20 \mu\text{m}$ . This result is promising for future developments in quantum information. A microwave field instead of a static electric field can also be used to produce the dipole moments and to control the dipole blockade [20]. Understanding and controlling the dipole-dipole interaction are important to prevent the formation of ions in a cold Rydberg sample and to induce its evolution towards an ultracold correlated plasma [21,22]. The band of levels due to the Rydberg interactions can be probed by laser or microwave excitation, to test the decoherence in such

quantum complex systems [10–12]. The shape of the resonances can also be an excellent probe to test, for instance, the random character of the distribution of the pairs of atoms [23].

This work is in the frame of “Institut francilien de recherche sur les atomes froids” (IFRAF) and of the European Research and Training Networks COLMOL (No. HPRN-CT-2002-00290) and QUACS (No. HPRN-CT-2002-00309). One of the authors (J.Z.) is supported by IFRAF. The cw excitation development corresponds to a preliminary study for the CORYMOL experiment supported by an ANR grant (No. NT05-2 41884). The authors thank D. A. Tate for his helpful participation in preliminary work on this experiment and acknowledge very fruitful discussions with Thomas F. Gallagher, Marcel Mudrich, Nassim Zahzam, Paul Berman, and Vladimir Akulin. Laboratoire Aimé Cotton is associated to Université Paris-Sud and belongs to Fédération de Recherche Lumière Matière (LUMAT).

---

\*Electronic address: thibault.vogt@lac.u-psud.fr

†Visiting scientist from College of Physics and Electronics Engineering, Shanxi University, China.

- [1] T. F. Gallagher, *Rydberg Atoms* (Cambridge University Press, Cambridge, England, 1994).
- [2] I. Mourachko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 253 (1998).
- [3] W. R. Anderson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 249 (1998).
- [4] A. Fioretti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1839 (1999).
- [5] D. Jaksch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2208 (2000).
- [6] M. D. Lukin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 037901 (2001).
- [7] D. Tong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 063001 (2004).
- [8] K. Singer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 163001 (2004).
- [9] T. CubelLiebisch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 253002 (2005).
- [10] K. Afrousheh *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 233001 (2004).
- [11] I. Mourachko *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 031401(R) (2004).
- [12] M. Mudrich *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 233002 (2005).
- [13] T. F. Gallagher *et al.*, Phys. Rev. A **25**, 1905 (1982).
- [14] T. Förster, *Modern Quantum Chemistry* (Academic, New York, 1996).
- [15] T. Förster, Discuss. Faraday Soc. **27**, 7 (1959).
- [16] W. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 173001 (2005).
- [17] T. G. Walker and M. Saffman, J. Phys. B **38**, S309 (2005).
- [18] W. M. Akulin *et al.*, Physica (Amsterdam) **131D**, 125 (1999).
- [19] J. S. Frasier *et al.*, Phys. Rev. A **59**, 4358 (1999).
- [20] P. Pillet *et al.*, Phys. Rev. A **36**, 1132 (1987).
- [21] M. P. Robinson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 4466 (2000).
- [22] W. Li *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 042713 (2004).
- [23] V. M. Akulin, *Coherent Dynamics of Complex Quantum Systems* (Springer, New York, 2006).

# Chapitre 9

## Blocage dipolaire contrôlé par champ électrique : [Vogt et al., 2007]

Après notre première démonstration du blocage dipolaire à travers une résonance de Förster, nous avons continué notre étude du blocage, mais cette fois-ci en utilisant un champ électrique pour contrôler les interactions. L'avantage principal d'utiliser un champ électrique est que nous ne sommes plus limités à des niveaux relativement bas comme pour la résonance de Förster ( $n < 42$ ). Ainsi, nous pouvons augmenter fortement les dipôles créés et nous avons observé un blocage de plus de 60% en excitant le niveau  $n = 70$ , à comparer aux 30% obtenus à résonance de Förster. Par contre, plus le niveau est élevé, plus celui-ci sera sensible au champ électrique<sup>1</sup> et donc plus l'effet des ions sera important. Comme nous allons le voir par la suite avec nos simulations, un seul ion, présent avant l'excitation, peut influencer notre échantillon et mimer l'effet du blocage dipolaire. Nous nous sommes donc placés dans des conditions où nous mesurons en moyenne moins d'un ion par coup (voir figure 9.1). Ainsi nous étions sûrs de ne pas avoir d'effets dus aux ions. De plus, le peu d'ions que nous mesurons provenait de l'ionisation des atomes de Rydberg, donc les ions sont créés au minimum une centaine de nanoseconde après le début de l'excitation, alors que l'effet de blocage a déjà commencé (voir le chapitre 11).

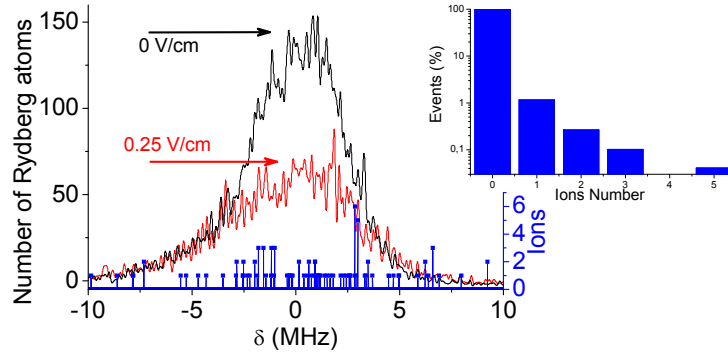
En champ électrique ( $F$ ), les états  $p$  sont couplés avec les autres états, et principalement l'état  $d$  voisin. Par exemple, ce couplage est visible directement sur un diagramme Stark (voir la figure 8.1) où ces deux états se "repoussent". En première approximation, pour des champs faibles, nous pouvons écrire les états en champ électrique comme une superposition des deux états en champ nul (comme pour le cas de la résonance de Förster) :

$$\begin{aligned} |np(F)\rangle &= \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) |np\rangle - \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) |nd\rangle \\ |nd(F)\rangle &= \cos\left(\frac{\alpha}{2}\right) |nd\rangle + \sin\left(\frac{\alpha}{2}\right) |np\rangle \end{aligned} \quad (9.1)$$

où nous avons posé  $\tan(\alpha) = \frac{-\mu_{pd}F}{\Delta/2}$  avec  $\mu_{pd}$  l'élément de matrice dipolaire et  $\Delta$  l'écart en énergie entre les états  $p$  et  $d$  (en champ nul).

---

1. Nous avons d'ailleurs utilisé cette très grande sensibilité des atomes de Rydberg sur des niveaux très élevés ( $n=150-180$ ) pour mesurer et compenser les champs électriques parasites à mieux que 1 mV/cm (figure 7.2).

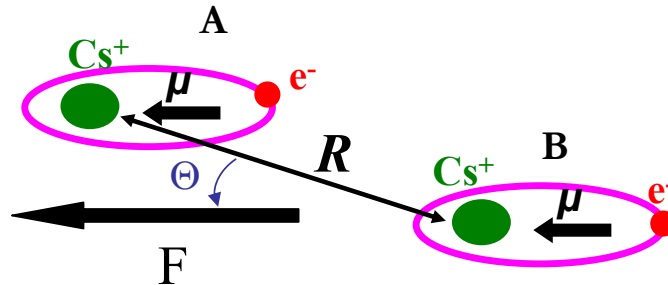


**FIGURE 9.1** – *Figure similaire à la figure 2b de l'article, avec les spectres d'excitation Rydberg, en noir, en champ nul et en rouge, en champ électrique où l'interaction est maximale. En bleu le nombre d'ions détectés, avec en encart le comptage sur tout le spectre (en champ).*

En considérant deux atomes (A et B), possédant chacun un dipôle permanent  $\mu_A$  et  $\mu_B$  aligné au champ électrique, l'interaction dipôle-dipôle entre ces deux atomes s'écrit sous la forme :

$$V_{dd}(\Theta) = \frac{\mu_A \mu_B (1 - 3 \cos^2 \Theta)}{R^3} \quad (9.2)$$

avec  $\Theta$  l'angle entre l'axe internucléaire et les dipôles (voir la figure 9.2).



**FIGURE 9.2** – *Schéma de deux atomes en interaction avec un dipôle  $\mu$  aligné au champ électrique.*

Pour caractériser l'effet de blocage dipolaire, nous avons réalisé différentes mesures, en changeant le champ électrique appliqué, afin de changer et contrôler l'interaction. Sur la figure 9.1 deux spectres sont présentés, à champ nul où l'interaction est minimale (seul l'interaction van der Waals est présente) et en champ électrique où l'effet de blocage est maximal<sup>2</sup> (0.25 V/cm). Nous observons au centre de la raie, une limitation de l'excitation d'environ 55%. Sur les ailes des raies, aucune différence sur le nombre d'atomes excités n'est observée. En effet, la probabilité d'exciter vers un état de Rydberg hors résonance

2. Pour un champ correspondant à un couplage où le terme  $\tan(\alpha) \approx 1$  l'interaction est maximale. En effet, pour un champ plus fort, les dipôles créés sont plus importants, mais le mélange des états  $p$  et  $d$  par le champ limite l'excitation et donc l'effet de blocage.

est beaucoup plus faible, donc les densités d'atomes de Rydberg atteintes sont trop faibles pour que l'effet de blocage dipolaire soit présent.

Sur cette figure, nous présentons également le nombre d'ions mesurés. Ce nombre est très faible, dans plus de 98% des points mesurés le nombre d'ions détectés est nul. De plus nous voyons que lorsqu'un (ou plusieurs) ion est mesuré, nous ne voyons aucun effet sur le signal Rydberg. En effet les ions mesurés proviennent de la ionisation des atomes de Rydberg, or dans ces conditions d'expérience, le temps de formation des ions, par collisions Rydberg-Rydberg, ou par le corps noir (voir chapitre 11) est du même ordre de grandeur que la durée de l'expérience (300 ns). Les ions sont donc formés lorsque l'expérience est déjà pratiquement finie, ils ne peuvent donc pas influencer le signal Rydberg.

Pour compléter et interpréter nos observations nous avons réalisé deux modèles, permettant de bien analyser l'effet de blocage, et également l'effet des ions (chapitre 10). De plus pour comprendre l'origine et la formation de ces ions parasites, nous avons réalisé des études complémentaires sur les mécanismes d'ionisations des atomes de Rydberg (chapitre 11).

## Electric-Field Induced Dipole Blockade with Rydberg Atoms

Thibault Vogt, Matthieu Viteau, Amodsen Chotia, Jianming Zhao, Daniel Comparat, and Pierre Pillet  
*Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France*  
 (Received 8 March 2007; published 16 August 2007)

High resolution laser Stark excitation of  $np$  ( $60 < n < 85$ ) Rydberg states of ultracold cesium atoms shows an efficient blockade of the excitation attributed to long-range dipole-dipole interaction. The dipole blockade effect is observed as a quenching of the Rydberg excitation depending on the value of the dipole moment induced by the external electric field. Effects of ions which could match the dipole blockade effect are discussed in detail but are ruled out for our experimental conditions. Analytic and Monte Carlo simulations of the excitation of an ensemble of interacting Rydberg atoms agree with the experiments and indicate a major role of the nearest neighboring Rydberg atom.

DOI: [10.1103/PhysRevLett.99.073002](https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.99.073002)

PACS numbers: 32.80.Rm

Long-range dipole-dipole interactions often play an important role in the properties of an assembly of cold atoms. One example is the efficiency of photoassociation of cold atoms and the formation of cold molecules [1]. In the case of a Rydberg atomic ensemble, the range of the dipole-dipole interactions can exceed several micrometers, leading to many-body effects [2–4]. An interesting application of the dipole-dipole interaction is the dipole blockade (DB) in Rydberg excitation. This effect offers exciting and fascinating possibilities for manipulating quantum bits stored in a single collective excitation in mesoscopic ensembles [5], or for realizing scalable quantum logic gates [6]. The DB process for an ensemble of atoms is the result of shifting the Rydberg energy from its isolated atomic value due to the dipole-dipole interaction with the surrounding atoms. In a large volume, a partial or local blockade, corresponding to a limitation of the excitation is expected when the dipole-dipole energy shift exceeds the resolution of the laser excitation. In a zero electric field, Rydberg atoms present no permanent dipole and no DB is expected. Nevertheless, a van der Waals blockade, corresponding mostly to a second order dipole-dipole interaction, has been observed through a limitation of the excitation of high Rydberg states  $np$  ( $n \sim 70$ – $80$ ) of rubidium, using a pulsed amplified single mode laser [7]. CW excitations have also been performed [8,9]. The suppression of the excitation and effect on the atom counting statistics have been observed [8]. The DB phenomenon itself has been observed for the first time, in the case of cesium Rydberg atoms, for a so-called Förster resonance energy transfer (FRET) reaction,  $np + np \rightarrow ns + (n+1)s$  [10]. The FRET configuration has several advantages: the dipole-dipole interaction can be tuned on and off by the Stark effect, the dipole-dipole interaction having its maximum effect at the resonant field. Its main drawback comes from the fact that the resonance exists only for  $n \leq 41$  in the cesium case, which limited the observed DB to an efficiency of  $\sim 30\%$ .

In this Letter, we report the experimental evidence for a DB with an efficiency larger than  $60\%$ . In order to obtain

higher couplings than the van der Waals or Förster ones, we apply an electric field to create a significant dipole moment. Indeed, the Stark Rydberg state  $np$  presents an electric dipole moment mostly due to its mixing with the  $(n-1)d$  state. For higher  $n$ , it can, however, be experimentally challenging to observe the dipole blockade effect without any ambiguity. Ions could for instance lead to a similar effect as the DB one. The Letter is presented as following. First, we discuss the role of ions and the importance of removing almost all ions in the experiment. We then report the DB results which are finally compared to an analytical model.

In every Rydberg DB experiment the role of ions needs to be studied carefully because the presence of a single ion creates a spurious electric field of  $1.5$  mV/cm at a distance of  $100$   $\mu\text{m}$ . The role of ions is often underestimated and can lead to a blockade similar to the van der Waals or the DB effect. In the Förster configuration, due to the low  $n$  value, it was clearly demonstrated [10] that the presence of some ions did not affect the observed limitation of the excitation. For higher  $n$  values, the presence of a single ion during the excitation could easily shift the Rydberg energy level up to a few MHz exceeding the width of the laser resolution. In other words, the appearance of a single ion can stop or limit the excitation. To investigate in more detail how strong the effect of ions is, numerical simulations have been performed. The first simulation is based on single atom reduced density matrix evolution (detailed hereafter). Comparison of the Rydberg excitation when a single ion is initially present and without the ion but with the dipole-dipole interaction present is displayed in Fig. 1(a). Both excitations show an almost similar behavior when varying the electric field. However, in our experiment we have found that the ions do not appear at the beginning of the excitation, but are due to the presence of Rydberg atoms. Indeed, we have experimentally studied the temporal evolution of the number of ions and found a constant rate of ionization with a linear dependence on the number of Rydberg atoms. The origins of the ions are then mainly thermal blackbody radiation and collisions such as Penning

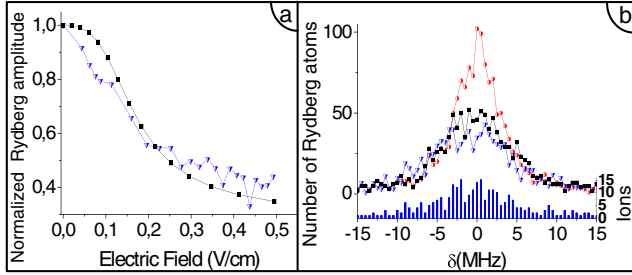


FIG. 1 (color online). Comparison of the DB with the ion blockade effect. Number of atoms excited from ground state to the  $70p_{3/2}$  Rydberg state after a 300 ns laser excitation. (a) Reduced density matrix model (see text) for different external electric-field values. Down triangles: a single ion is randomly present in the sample before the laser excitation but no dipole-dipole interaction is taken into account. Squares: calculation taking into account only the nearest neighbor dipole-dipole interaction with no ions. (b) kinetic Monte Carlo simulation of the laser excitation, versus the detuning from resonance. 8500 ground state atoms are involved in a spherical Gaussian cloud of  $\sigma = 30 \mu\text{m}$  ( $1/e^{1/2}$ ) radius at a given electric field ( $F = 0.4 \text{ V/cm}$ ). No dipole interactions (circles), with no dipole interactions but with ions appearing from Rydberg ionization (down triangles), all dipole-dipole pair interactions but no ions (squares).

ionization between Rydberg atoms and surrounding hot  $6s$  or cold  $6p$ ,  $7s$  atoms. Rydberg atom–Rydberg atom collisions, occurring from the pair dynamics under the influence of the attractive long-range forces [11,12], appear only after  $1 \mu\text{s}$ , long after the end of the excitation process. We have then derived a second model based on a kinetic Monte Carlo simulation, taking into account a constant ionization rate of the Rydberg atoms. The result, see Fig. 1(b) where an ionization rate 20 times larger than the experimental one has been chosen to enhance its effect, illustrates the role of the Rydberg ionization. Once again few ions have almost the same effect as the dipole-dipole interaction when no ions are present. The kinetic Monte Carlo algorithm has been chosen because it gives the exact time evolution of rate equations system [13]. Here the rate equations describe the (2-level) atoms excitation, the sum of all possible two-body dipole-dipole interactions, and the external and ionic electric fields effects. In conclusion, the main result of these two types of simulations is that ions can lift any Rydberg density effect such as the DB one.

Therefore, the number of ions has to be minimized experimentally, for instance by avoiding the excitation of too many Rydberg atoms and by avoiding a too long laser excitation time. The details of the experimental setup have been described in Ref. [10]. The Rydberg atoms are excited from a cloud of  $5 \times 10^7$  cesium atoms (characteristic radius  $\sim 300 \mu\text{m}$ , peak density  $1.2 \times 10^{11} \text{ cm}^{-3}$ ) produced in a standard vapor-loaded magneto-optical trap (MOT). The first step of the excitation,  $6s$ ,  $F = 4 \rightarrow$

$6p_{3/2}$ ,  $F = 5$ , is provided either by the trapping lasers (wavelength:  $\lambda_1 = 852 \text{ nm}$ ) or by an independent laser. The density of excited,  $6p_{3/2}$ , atoms can be modified by switching off the repumping lasers before the excitation sequence. The second step,  $6p_{3/2}$ ,  $F = 5 \rightarrow 7s$ ,  $F = 4$ , is provided by an infrared diode laser in an extended cavity device from Toptica (wavelength:  $\lambda_2 = 1.47 \mu\text{m}$ , bandwidth: 100 kHz). The experimental average intensity is  $\sim 3 \text{ mW/cm}^2$  twice the saturation one. The last step of the excitation,  $7s$ ,  $F = 4 \rightarrow np_{1/2,3/2}$  (with  $n = 25\text{--}140$ ), is provided by a titanium:sapphire laser (Ti:Sa), wavelength  $\lambda_3 = 770\text{--}800 \text{ nm}$ , bandwidth: 1 MHz. The beams of the infrared diode laser and Ti:Sa laser are focused into the atomic cloud with a ( $1/e^{1/2}$ ) radius  $2\sigma = 70\text{--}125 \mu\text{m}$ . The Ti:Sa laser is switched on with a fixed optical frequency during a time,  $\tau = 0.3 \mu\text{s}$ , by means of an acousto-optic modulator. Because of the short  $7s$  lifetime and the short excitation time the spectral resolution of the excitation  $\Delta_L$  is only on the order of 5 MHz (when no Ti:Sa optical saturation is present). The Rydberg atoms are selectively field ionized by applying, at a chosen time (between 0 and  $1 \mu\text{s}$ ) after the end of the Ti:Sa laser pulse, a high field pulse with a rise time of 700 ns. We use a time of flight technique and a microchannel plate (MCP) detector to know the total number of detected ions at the MCP. From the  $\sim 30\%$  quantum detection efficiency of the MCP we estimate the number of Rydberg atoms present in the experimental area. We define the density as  $n_{\text{Ry}} = N/(2\pi\sigma^2)^{3/2}$ . The repetition rate of the experiment is 80 Hz. The Ti:Sa laser polarization is linear and parallel to the direction of the applied electric-field, leading to the excitation of the magnetic sublevel,  $np_{1/2}$  or  $np_{3/2}$   $|m| = 1/2$ . Using other inner electrodes we have compensated any stray fields to less than 1 mV/cm. For clarity we will present here only results obtained with  $np_{3/2}$  atoms, but similar results have been obtained when using the  $np_{1/2}$  state [14].

Most of the following results can be understood using a simple two-level approach, valid for small electric fields ( $F \ll 1/3n^5$  atomic units), assuming only mixing of the  $np$  state with the  $(n-1)d$  one. To compare the results obtained for different principal quantum numbers  $n$ , it is convenient to introduce the scale parameter  $\theta$  characterizing the dipole coupling for each level  $np$  defined by  $\tan\theta = \frac{|W_n|}{h\Delta_n/2}$ , where  $h\Delta_n$  is the zero field energy difference between the  $(n-1)d$  and  $np$  levels and  $W_n$  the Stark coupling  $W_n = \langle (n-1)d_j + 1, m | -q_e \vec{r} \cdot \vec{F} | np_j m \rangle$ , coming from the existence of a nonzero permanent dipole, aligned with the static electric field  $\vec{F}$ ,  $\langle np_j, m, F | q_e \vec{r} | np_j, m, F \rangle = \vec{\mu}$ . In the simple two-level approach the  $np$  Rydberg permanent dipole is  $\mu \sim q_e a_0 n^2 \sin\theta$  and the single  $np$  excitation probability would have a value of  $\cos^2(\theta/2)$  compared to the zero electric-field value. To be more accurate, for all the curves shown in this Letter, we



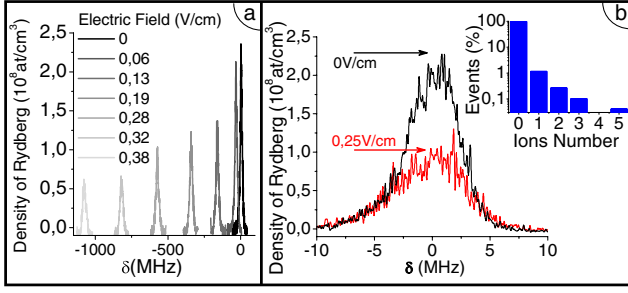


FIG. 2 (color online). (a) Excitation spectral lines of the  $75p_{3/2}$  level recorded for different electric fields with  $\sigma = 120 \mu\text{m}$ . (b) Excitation spectral lines of the  $70p_{3/2}$  level for two different fields, as a function of the detuning from the resonance frequency of the transition  $7s \rightarrow 70p_{3/2}$  with  $\sigma = 35 \mu\text{m}$ . Events of MCP detected ions during the scan are also presented (inset, log scale).

did not use this simple model but we used the exact dipole moments calculated by considering the ensemble of the levels of the Stark diagram [15].

Figure 2(a) displays an ensemble of spectra of the excitation of the level,  $75p_{3/2}$ , for different values of the static electric field  $F$ , indicating the limitation of the excitation induced by the electric field. Figure 2(b) displays two spectra of the resonance line for the excitation of the level,  $70p_{3/2}$ , at zero field and at  $F = 0.25 \text{ V/cm}$ . A clear effect appears at the center of the resonance line with a large decreasing of the intensity of the line. It is worth noting that this effect is much stronger than the one due to the reduction of the  $np$  character of this state when the electric field increases. At this point, it is very important to determine if this reduction of the excitation can be attributed to DB or to ion blockade. In the present experiment, for evacuating the role of any ions, we have performed the experiment with conditions where the observed number of ions is on average well below unity as shown in the inset of Fig. 2(b). This absence of ions is confirmed in the simulation of Fig. 1(b) by the fact that the appearance of ions would have been correlated with the Rydberg signal.

We can then safely attribute the limitation of the excitation to a DB and not to an ion blockade. We stress here that the wings of the resonance should not be affected (and are not) by the DB because the number of excited Rydberg atoms is reduced. However, in our experiment an apparent increasing of the linewidth (FWHM) is observed because the line no longer has a Lorentzian shape.

Figure 3(a), similarly to Fig. 2(a), demonstrates the DB effect for the excitation of different levels,  $np_{3/2}$ , with  $n$  equal to 60, 70, and 85, but here the signal is normalized to the single atom probability excitation. In this study, the intensity of the Ti:Sa laser is set to be inversely proportional to the oscillator strength of the transition,  $7s \rightarrow np$ , meaning a  $n^3$  dependence. Figure 3(b) shows the decrease of the Rydberg excitation for  $np_{3/2}$  states, with  $n$  equal to

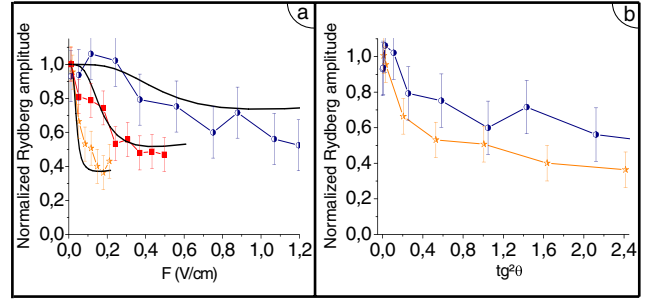


FIG. 3 (color online). (a) Probability, as a function of the electric field, of Rydberg atoms excitation in our sample compared to the single atom probability excitation.  $n$  is equal to 60 (circles), 70 (squares), and 85 (stars). The Ti:Sa laser intensity is given by  $(n/85)^3 \times 560 \text{ W/cm}^2$ . Solid lines are given by the reduced density matrix model. (b) Data for  $n = 60$  and  $n = 85$  [same as (a)], characterized by  $\tan^2\theta$  (see text).

60 and 85, versus  $\tan^2\theta$ . We observe a more efficient DB effect for  $n = 85$  than for  $n = 60$ .

To model our data, we have developed a model based on the interaction of each atom  $i$ , with its Rydberg neighbors  $j$  (more details can be found in [14]). If atom  $i$  could be excited to the Rydberg state its energy shift due to the presence of an already excited  $j$  atom would be

$$W_{ij} = \frac{\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_j - (\vec{\mu}_i \cdot \vec{\mu}_{ij})(\vec{\mu}_j \cdot \vec{\mu}_{ij})}{4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3},$$

where  $\vec{\mu}_{ij} = \vec{R}_{ij}/R_{ij}$  with  $R_{ij}$  the interatomic distance between the Rydberg atoms  $i$  and  $j$ . Because of the  $1 - 3\cos^2\psi$  variation of the  $W_{ij}$ , where  $\psi$  is the angle between the internuclear axis and the dipoles (i.e., the external field), the angular averaging of  $W_{ij}$  would lead to zero. Therefore, we need to discretize the averaging. We found by the Monte Carlo simulation that the nearest neighbor interaction dominates. We then model the dipole-dipole interaction using only the nearest neighbor Rydberg atom  $j$  and neglect the mean-field interaction. On the contrary, for the van der Waals interaction, the simulation indicates that the nearest neighbor interactions can be neglected compared to the mean field one.  $W_{ij}$  is significant only when both atoms are in the Rydberg state. We find

$$\text{Tr}_{\neq i}[W_{ij}, \rho] \simeq \frac{\mu^2 n_{\text{Ry}}(\vec{r}_i)}{4\pi\epsilon_0} [ |np\rangle_i \langle np|, \rho_i ],$$

which corresponds for the atom  $i$  to a shift of the Rydberg level  $np$  proportional to the local Rydberg density  $n_{\text{Ry}}(\vec{r}_i)$ . Here  $\rho$  is the density matrix for the ensemble of atoms, and  $\rho_i = \text{Tr}_{\neq i}\rho$  is the reduced density matrix for the single atom  $i$ . For a given atom  $i$ , we solve the evolution equation of the partial density matrix

$$i\hbar \frac{d\rho_i}{dt} = [H_i, \rho_i] + \text{Tr}_{\neq i}[W_{ij}, \rho]$$

$H_i$  is the (Bloch equation type) Hamiltonian describing the 3-steps excitation. The spontaneous emission relaxation terms are taken into account but not written here for the sake of simplicity. Moreover, this model allows us to explain that the residual asymmetry observed in the line shapes of the Fig. 1(b) comes from off-resonant two and three photons excitation.

Figure 3(a) shows a good agreement between the calculated curves and the experimental ones.

The DB condition  $W_{ij} < h\Delta_L$  can be simply evaluated using the 2-level approach. Using  $W_{ij} \sim (\mu^2/4\pi\epsilon_0 R_{ij}^3)$  it gives a limitation to the excitation corresponding to a density  $n_{Ry} \sim h\Delta_L 4\pi\epsilon_0/\mu^2$ . Such a density limitation is illustrated by Fig. 4(a), showing the evolution of the DB versus the Ti:Sa laser intensity in the case of the  $70p_{3/2}$  Rydberg level, where the simple DB condition gives  $N \sim 700$  Rydberg atoms and fits well to the experiment ( $\sigma \sim 50 \mu\text{m}$ ). We observe a power saturation for intensities larger than  $250 \text{ W/cm}^2$  explaining why the maximum DB efficiency is reached when the intensity is close to  $250 \text{ W/cm}^2$ . For higher intensity an optical broadening occurs so  $\Delta_L$  increases and the DB efficiency decreases. For the zero field case, taking into account the van der Waals coupling between the atoms modifies the theoretical curve, giving a better agreement with the experimental data. The DB efficiency, evaluated by comparison with the zero field case, is also presented in Fig. 4(b) from two data sets taken at two different  $6p$  (and so two different  $7s$ ) atomic densities. In Fig. 4(b) the slope of 0.85 represents the excitation probability of the  $np$  state,  $\cos^2(\theta/2)$  at  $F = 0.25 \text{ V/cm}$ . The DB appears not to be dependent on the  $6p$ ,  $7s$  densities but only on the number of excited Rydberg atoms. This result shows also that the ionization rate of Rydberg atoms from  $6p$  or  $7s$  atoms is negligible here.

To conclude, we have presented the evidence for an efficient (60%) DB controlled via the Stark effect, of the Rydberg excitation in a cold cesium atomic sample. The observation of the DB is challenging because almost no ions should be present during the short excitation pulse. An analytical model based on the preferential role of the nearest neighboring Rydberg atoms, confirmed by Monte Carlo simulations, has been derived and provides a good account of the data. The control of the DB with an external field is a promising method and a microwave field instead of Stark effect or Förster may be used to produce the dipole moments and to control the DB [16,17]. A particularly promising direction of research is now the observation of the total DB, meaning the collective excitation of a single atom. The coherence time of the excitation will, however, need to be longer for such manipulations (limited to 30 ns in our experiment). DB mechanism can also be used to realize a quantum gate with, for instance, two interacting atoms in microdipole traps [18].

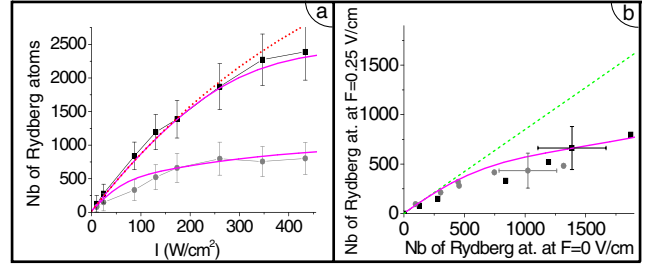


FIG. 4 (color online). Number of Rydberg atoms excited versus the Ti:Sa laser intensity, in the case of the  $70p_{3/2}$  state, for (a)  $7s$ -atom density  $D \sim 4 \pm 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  and in the presence of two different electric fields,  $0 \text{ V/cm}$  (squares) and  $F_1 = 0.25 \text{ V/cm}$  (circles); (b) number of Rydberg atoms excited in the presence of the electric field  $F_1$  is plotted versus the number of Rydberg atoms excited at zero field, for two  $6p$   $7s$ -atom densities,  $D$  (squares) and  $D/2.7$  (circles). The DB efficiency is the ratio between the experimental points and the straight dashed line. In (a) and (b): solid lines are theoretical calculations taking into account the van der Waals blockade at zero field and the DB in the presence of the electric field  $F_1$ . In (a), for comparison, we have also presented the curve with no van der Waals coupling (dotted curve).

The prospect for quantum gate devices and control of ultracold Rydberg atoms in this quantum regime is still a challenge.

This work is in the frame of “Institut francilien de recherche sur les atomes froids” (IFRAF). The authors thank and acknowledge very fruitful discussions with Thomas F. Gallagher, Duncan A. Tate, Etienne Brion, Marcel Mudrich, Nassim Zahzam, and Vladimir Akulin.

- [1] A. Fioretti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 4402 (1998).
- [2] I. Mourachko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 253 (1998).
- [3] W. R. Anderson *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 249 (1998).
- [4] A. Fioretti *et al.*, Phys. Rev. Lett. **82**, 1839 (1999).
- [5] D. Jaksch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2208 (2000).
- [6] M. D. Lukin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 037901 (2001).
- [7] D. Tong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 063001 (2004).
- [8] T. Cubel Liebisch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **95**, 253002 (2005).
- [9] K. Singer *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 163001 (2004).
- [10] T. Vogt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 083003 (2006).
- [11] W. Li *et al.*, Phys. Rev. Lett. **94**, 173001 (2005).
- [12] T. Amthor *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 023004 (2007).
- [13] A. P. J. Jansen, arXiv:cond-mat/0303028.
- [14] T. Vogt, Ph.D. thesis, Université Paris Sud XI, 2006.
- [15] M. Zimmerman *et al.*, Phys. Rev. A **20**, 2251 (1979).
- [16] P. Pillet *et al.*, Phys. Rev. A **36**, 1132 (1987).
- [17] P. Bohlouli-Zanjani *et al.*, Phys. Rev. Lett. **98**, 203005 (2007).
- [18] B. Darquie *et al.*, Science **309**, 454 (2005).

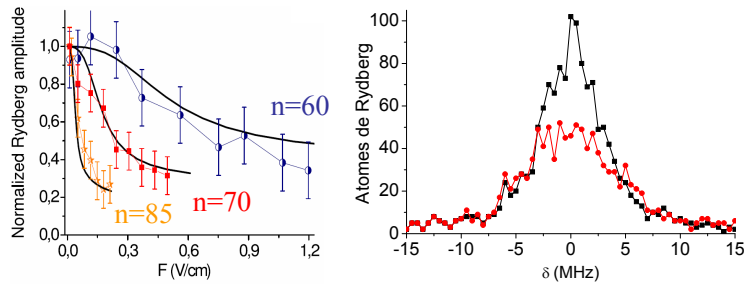




# Chapitre 10

## Simulations du blocage dipolaire : [Chotia et al., 2008]

Pour analyser et justifier nos résultats expérimentaux sur le blocage dipolaire, nous avons réalisé deux simulations. La première repose sur la résolution des équations de Bloch optique par des matrices densités, prenant en compte les trois étages de l'excitation. L'interaction dipôle-dipôle est découpée en deux parties. D'une part seulement le plus proche voisin est considéré, et d'autre part tous les autres atomes sont pris en compte en considérant le champ moyen qu'ils créent. Cette simulation a été réalisée par Thibault Vogt et les détails sont donnés dans sa thèse [Vogt, 2006].



**FIGURE 10.1** – *Simulations de nos expériences :*

*A gauche : avec la simulation utilisant les équations de Bloch optique, reproduisant l'évolution en champ électrique des données expérimentales pour trois états de Rydberg.*

*A droite : avec la simulation KMC, calcul de spectres d'excitation Rydberg ( $70_{3/2}$ ) avec (●) et sans (■) l'interaction dipôle-dipôle (voir figure 9.1).*

La seconde simulation utilise un algorithme Monte-Carlo cinétique (KMC), permettant de résoudre de manière exacte des équations de taux. Les détails de cet algorithme sont donnés dans l'annexe de l'article [Chotia et al., 2008] et dans la thèse [Chotia, 2008]. C'est d'ailleurs Amodsen Chotia avec Daniel Comparat qui ont principalement développé cette simulation.

Avec ces simulations, nous avons modélisé notre expérience de blocage dipolaire en

champ<sup>1</sup>. Les deux simulations correspondent bien avec nos données.

De plus nous avons simulé l'effet des ions, soit avec un ion présent initialement dans l'échantillon, soit, pour la simulation KMC, un taux d'ionisation des atomes de Rydberg en présence, comme c'est le cas expérimentalement. Nous avons vu avec ces deux simulations que les ions peuvent, à eux seuls, mimer l'effet du blocage dipolaire, et ainsi complètement fausser des données de blocage.

Actuellement, la plus grosse limitation de la simulation Monte-Carlo cinétique est due au fait que seules des équations de taux sont résolues, sans prendre en compte les effets de cohérence, ce qui ne permet pas de simuler les nouvelles expériences réalisées montrant des oscillations de Rabi [Johnson et al., 2008, Reetz-Lamour et al., 2008]. Par contre, nous avons comparé nos simulations avec les résultats de blocage des autres groupes, ce qui nous a permis de valider nos simulations avec d'autres données expérimentales et de montrer que ces calculs étaient raisonnables.

---

1. Pour le blocage dipolaire à la résonance de Förster, nous n'avons toujours pas réussi à la modéliser de manière claire.

## Kinetic Monte Carlo modeling of dipole blockade in Rydberg excitation experiment

Amodsen Chotia<sup>1</sup>, Matthieu Viteau, Thibault Vogt,  
Daniel Comparat and Pierre Pillet

Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bât. 505, 91405 Orsay,  
France

E-mail: [amodsen.chotia@lac.u-psud.fr](mailto:amodsen.chotia@lac.u-psud.fr) and [daniel.comparat@lac.u-psud.fr](mailto:daniel.comparat@lac.u-psud.fr)

*New Journal of Physics* **10** (2008) 045031 (21pp)

Received 11 February 2008

Published 30 April 2008

Online at <http://www.njp.org/>

doi:10.1088/1367-2630/10/4/045031

**Abstract.** We present a method to model the interaction and the dynamics of atoms excited to Rydberg states. We show a way to solve the optical Bloch equations for laser excitation of the frozen gas in good agreement with the experiment. A second method, the kinetic Monte Carlo (KMC) method, gives an exact solution of rate equations. Using a simple  $N$ -body integrator (Verlet), we are able to describe dynamic processes in space and time. Unlike more sophisticated methods, the KMC simulation offers the possibility of numerically following the evolution of tens of thousands of atoms within a reasonable computation time. The KMC simulation gives good agreement with dipole-blockade type of experiment. The role of ions and the individual particle effects are investigated.

<sup>1</sup> Author to whom any correspondence should be addressed.

**Contents**

<b>1. Introduction</b>	<b>2</b>
<b>2. Experimental set-up</b>	<b>3</b>
<b>3. Dipole-blockade model</b>	<b>5</b>
3.1. Reduced density matrix, mean field simulation . . . . .	6
3.2. KMC simulations . . . . .	7
3.3. KMC simulation of dipole–dipole interaction . . . . .	9
<b>4. Results</b>	<b>10</b>
4.1. Field-induced dipole blockade . . . . .	10
4.2. Effect of the ions . . . . .	10
4.3. Role of the nearest neighbor . . . . .	12
<b>5. Conclusion</b>	<b>13</b>
<b>Acknowledgments</b>	<b>13</b>
<b>Appendix A. KMC method for solving rate equations</b>	<b>13</b>
<b>Appendix B. Simple method to solve the <math>N</math>-body problem</b>	<b>17</b>
<b>References</b>	<b>19</b>

**1. Introduction**

From the seventies, physics of the Rydberg atoms has been an object of great interest. Most of the properties of Rydberg atoms are due to the dimension of the Rydberg orbit, typically in atomic units of the order of the square of the principal quantum number  $n$ . Possessing huge electric dipole moments, large lifetimes, . . . , Rydberg atoms have offered the opportunity of studying atoms in extreme experimental conditions, for instance, in the presence of high electric, magnetic or electromagnetic fields or approximating the conditions which correspond to (low  $n$ ) atoms in the neighborhood of a star [1]. More recently, the physics of Rydberg states of atoms in cold gases has stimulated interest since they are at the frontier of atomic, molecular, solid-state and plasma physics. In an ensemble of cold Rydberg atoms many-body phenomena have been observed in a Förster configuration where the Rydberg atoms can exchange internal energy through long-range dipole–dipole interactions [2, 3]. The possibility of controlling those strong interactions between atoms has been demonstrated by using an external controllable electric field [4].

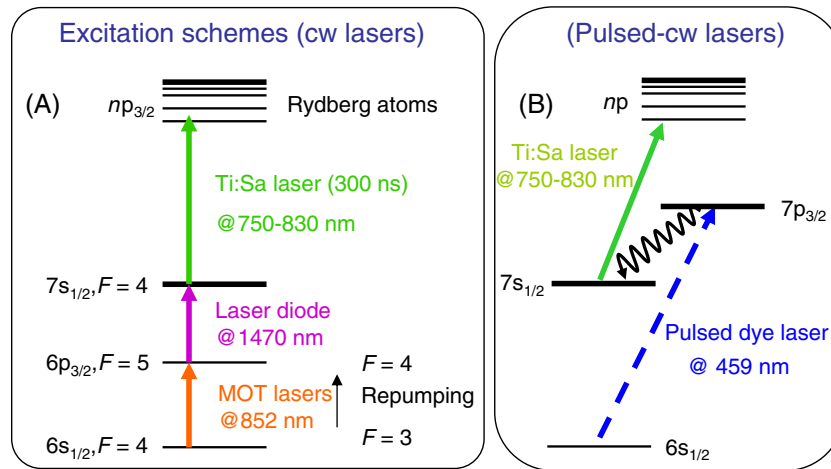
A basic difference between the experiments with cold Rydberg atoms and those with Rydberg atoms at room temperature is that cold Rydberg atoms on the ( $\sim 1 \mu\text{s}$ ) timescale of the experiments can be approximately considered motionless. For example, in the case of cesium atoms, they move 100 nm, which is roughly the size of the atom, for  $n \sim 30$ . Such a cold gas is not expected to exhibit any collisions and presents totally different characteristics than does a thermal gas at room temperature. No collisions does not mean no interactions, and a frozen Rydberg gas can present novel properties, close to those of an amorphous solid. The frozen Rydberg gas approximation leads to considering the ensemble of Rydberg atoms as interacting at large distances by the van der Waals interaction or the dipole–dipole one. The Förster configuration leads to a situation very similar to the migration of excitons

[2, 3]. Thus, fascinating perspectives are expected with cold Rydberg atoms. Controllable long-range interactions are particularly exciting for quantum information applications, especially the so-called dipole blockade mechanism of the excitation due to the strong interactions between the Rydberg atoms [5, 6]. The energy of a pair of interacting Rydberg atoms is shifted by dipole–dipole interactions and is not twice the energy of one Rydberg atom. A limitation of the excitation is expected when the dipole–dipole energy shift exceeds the resolution of the laser excitation. The use of a dipole blockade of the excitation constitutes an efficient way for the realization of a CNOT quantum gate [5]–[10]. The possibility of observing the dipole blockade of laser excitation has been demonstrated for the first time with the van der Waals case [7, 8] and the Förster case [9]. Modeling the complex behavior of the dipole–dipole interaction in a frozen gas opens up interesting ways of understanding the role of each particle by switching on and off the different interactions or effects. The advantage offered by our simulation is the possibility of selectively adding effects/interactions depending on their rates with up to thousands of particles under reproducible conditions within a computational time of a few minutes. After a review of our experimental conditions, we describe the different methods we have been using to model the dipole-blockade effect observed in [9, 10]. We briefly explain the first method based on the solution of the optical Bloch equations, then we discuss the use of a kinetic Monte Carlo (KMC) simulation. We then present the results we obtained with the KMC model for different experimental situations. Due to the wide utility of algorithms used, we have presented in the appendices a review of the KMC method itself and the algorithm for the motion of the particles.

## 2. Experimental set-up

In many experiments with hot or cold Rydberg atoms, the experimental procedure is the following. The atoms are excited by a short laser pulse ( $\sim 10$  ns) to a Rydberg state,  $nl$  ( $l = s, p, d$ ). Then, after a duration of a few microseconds, the Rydberg gas sample is selectively state-analyzed by using a high-voltage pulsed electric field with a risetime of the order of a microsecond. An important difference is observed between experiments realized at room temperature, using for instance a thermal atomic beam, and those realized with a cold atomic sample provided by a magneto-optical trap (MOT). In the case of cold atoms large fluctuations of the number of Rydberg atoms are generally observed between laser-shots. The reason is the very narrow linewidth ( $\sim 1$  kHz if excited from the ground state,  $\sim 5$  MHz if excited from the  $6p$  in cesium) of the Rydberg resonance, compared to the broad bandwidth multimode laser whose cavity modes oscillate randomly (multiple cavity modes spread over a few gigahertz). It leads to uncontrollable frequency shifts of  $\sim 500$  MHz. In an atomic beam, the Doppler effect can be up to 1 GHz, which limits the fluctuations of the Rydberg population. In the case of the atoms in an MOT, there is no Doppler effect, which explains the strong fluctuations. In broadband experiments, the excitation of an ensemble of Rydberg atoms interacting altogether corresponds to the excitation of a band of energy levels, which can be excited by a short, thus broadband, laser pulse. The width of the band versus the Rydberg atomic density has been investigated by microwave spectroscopy [8] and laser spectroscopy [11]. Using monomode lasers for the excitation of cold atoms is a way to avoid the fluctuations of the Rydberg population from shot to shot.

Another important difference is expected between a broadband excitation and a high-resolution one. With narrow band, low-power excitation, only a small part of the band of levels can be excited, leading to the limitation of the excitation and corresponding to a



**Figure 1.** (A) Three-step excitation scheme for Cs Rydberg atoms. (B) Combined pulsed and cw-excitation.

van der Waals [7, 12] or dipole [10] blockade. The first excited Rydberg atoms shift the resonance of the non-excited neighbors and prevent their excitation in a narrow-bandwidth laser excitation.

The details of our experimental set-up have been described in several papers [2, 4, 9, 11]. The Rydberg atoms are excited in a cloud of up to  $5 \times 10^7$  Cs atoms (temperature  $200 \mu\text{K}$ , characteristic radius  $\sim 300 \mu\text{m}$ , peak density  $1.2 \times 10^{11} \text{cm}^{-3}$ ) produced in a standard vapor-loaded MOT at residual gas pressure of  $3 \times 10^{-10}$  mbar [2, 4]. At the trap position, a static electric field and a pulsed high-voltage field can be applied by means of a pair of electric field grids spaced by 15.7 mm. We consider an ensemble of cold cesium atoms excited in the Rydberg state,  $np_{1/2}$  or  $np_{3/2}$ . Three cw lasers provide a high-resolution multistep scheme of excitation, as depicted in figure 1(A)).

The first step of the excitation,  $6s, F = 4 \rightarrow 6p_{3/2}, F = 5$ , is provided by the trapping lasers (wavelength:  $\lambda_1 = 852 \text{ nm}$ ) or a diode laser to avoid the excitation of hot atoms. The density of excited,  $6p_{3/2}$ , atoms can be modified, for instance, by switching off the repumping lasers before the excitation sequence. The second step,  $6p_{3/2}, F = 5 \rightarrow 7s, F = 4$ , is provided by an infrared diode laser in an extended cavity device (wavelength:  $\lambda_2 = 1.47 \mu\text{m}$ , bandwidth: 100 kHz and available power: 20 mW). The average experimental intensity is  $\sim 3 \text{ mW cm}^{-2}$ , twice the saturation one. The last step of the excitation,  $7s, F = 4 \rightarrow np_{1/2,3/2}$  (with  $n = 25\text{--}300$ ), is provided by a titanium : sapphire (Ti : Sa) laser. The wavelength  $\lambda_3$  ranges from 770 to 800 nm, the bandwidth is 1 MHz and the available power is 400 mW. The Ti : Sa laser is switched on for a time,  $\tau = 0.3 \mu\text{s}$ , by means of an acousto-optic modulator at an 80 Hz repetition rate. The beams of the infrared diode laser and of the Ti : Sa laser cross with an angle of  $67.5^\circ$  and are focused into the atomic cloud with waists of 105 and  $75 \mu\text{m}$ , respectively. Their polarizations are both linear and parallel to the direction of the applied electric field, leading to the excitation of the magnetic sublevel,  $np_{1/2}$  or  $np_{3/2}|m| = 1/2$ . The spectral resolution,  $\Delta\nu_L$ , of the excitation is 5–6 MHz, limited by the lifetime, 56.5 ns, of the  $7s$  state and by the duration, i.e. by the spectral width of the Ti : Sa laser pulse. The magnetic quadrupole field of the MOT is not switched off during the Rydberg excitation phase, but it contributes less than 1 MHz to the observed linewidths. Just after the Ti : Sa laser pulse (between 0 and  $1 \mu\text{s}$ ), the Rydberg atoms

are selectively ionized by applying a pulsed high-voltage field with a rise time of 700 ns and detected on a micro channel plate (MCP) detector. The experimental procedure is based on spectroscopy of Stark  $np$  states for different atomic densities, and for different Ti : Sa laser intensities.

### 3. Dipole-blockade model

Different approaches have been followed to study the problem of the excitation to a Rydberg state in the presence of already excited atoms [13]–[15]. We discuss hereafter some hypotheses and simplifications we made to model the blockade effect. The first simplification is made by considering the excitation to  $np$  states only. The dipole–dipole interactions are calculated for first and second orders between the  $np$  and all the neighboring states in the Stark diagram. When looking at a specific atom to be excited, the shift in energy is due to the already excited neighboring atoms, but not ground state atoms. As shown in the next section, the sum of each individual atom’s contribution can be studied and the main effect is due to the nearest neighbor.

If a static electric field is present, either external or due to ions, Rydberg states are mixed, creating a permanent dipole moment for the Rydberg atoms. For instance, in cesium in the presence of an electric field  $\vec{F}$ , the  $np$  state is mainly mixed with the  $(n - 1)d$  state. We denote by  $\mu_{pd} = \langle np_j, m_j = 1/2 | q_e z | (n - 1)d_{j+1}, m_{j+1} = 1/2 \rangle$  the transition dipole moment of an atom in the state  $np$  ( $j, m_j = 1/2$ ) toward  $(n - 1)d$  ( $j + 1, m_{j+1} = 1/2$ ). We introduce the scale parameter  $\theta$  characterizing the dipole coupling for each level  $np$  defined by  $\tan \theta = \frac{\mu_{pd} \cdot F}{h\Delta_{pd}/2}$ , where  $h\Delta_{pd}$  is the zero field energy difference between the  $(n - 1)d$  and  $np$  levels. Energies and dipoles are obtained following [16], and are calculated only for  $|m_j| = 1/2$  states. The dipole of an atom in an  $np$  state aligned along the local electric field ( $\vec{F}$ ) is given by (here  $z$  is the coordinate along the vector defined by  $\vec{F}$ )

$$\mu_{pd}(F) = \langle np(F) | q_e z | np(F) \rangle = \mu_{pd} \sin \theta, \quad (1)$$

where the basis ( $|np(\vec{F})\rangle$ ,  $|(n - 1)d(\vec{F})\rangle$ ) are the eigenstates given by the diagonalization of the Hamiltonian matrix

$$\begin{pmatrix} E_p & -\mu_{pd}F \\ -\mu_{pd}F & E_d \end{pmatrix}, \quad (2)$$

where  $E_p$  and  $E_d$  are the energies of states  $np$  and  $nd$  in the absence of an electric field. The resulting shift in energy for  $np$  is  $h\Delta_p(\vec{F}) = \frac{h\Delta_{pd}}{2} \left( 1 - \sqrt{1 + \tan^2(\theta)} \right)$ , where  $h\Delta_{pd} = E_p - E_d$ .

One can calculate the dipole–dipole interaction term  $V_{ij}$  between two atoms labeled  $i$  and  $j$  separated by  $\vec{R}_{ij} = R_{ij}\vec{n}_{ij}$ . The first-order dipole–dipole interaction is

$$V_{ij}^{\text{dip}} = \frac{\vec{\mu}(\vec{F}_i) \cdot \vec{\mu}(\vec{F}_j) - 3 \left( \vec{\mu}(\vec{F}_i) \cdot \vec{n}_{ij} \right) \left( \vec{\mu}(\vec{F}_j) \cdot \vec{n}_{ij} \right)}{4\pi \epsilon_0 R_{ij}^3}, \quad (3)$$

where  $h\Delta_{pk}$  is the energy difference between states  $np$  and  $n'k$ , and  $\vec{\mu}(\vec{F}_i) = \mu_{pd}(\vec{F}_i) \cdot \frac{\vec{F}_i}{\|\vec{F}_i\|}$  is the classical permanent electric dipole of atom  $i$  which is aligned along the local electric field  $\vec{F}_i$ . In the absence of an electric field,  $\theta = 0$  and there is no permanent dipole moment and only the second order, so-called van der Waals interaction is nonzero. The potential energy of an  $np$  Rydberg atom is the sum of the energy of the state without electric field  $E_p$  plus the shift of the



state in the local electric field  $\Delta_p(\vec{F}_i)$  plus the sum of the dipole–dipole interactions with all the atoms. For the atom  $i$ , we then note

$$E_{\text{pot}}[i] = E_p + h\Delta_p(\vec{F}_i) + \sum_{j \neq i} V_{ij}$$

$$E_{\text{pot}}[i] = E_p + h \frac{\Delta_{\text{pd}}(i)}{2} \left(1 - \sqrt{1 + \tan^2(\theta_i)}\right) + \sum_{j \neq i} V_{ij}. \quad (4)$$

An important part of the computation time is used to calculate the local electric fields and the potentials.

### 3.1. Reduced density matrix, mean field simulation

The details of this work can be found in [17]. We just briefly review the main results. The process describing the three excitation steps (see figure 1(A)) for one atom can be described using the optical Bloch equations.

$$\frac{d\rho}{dt} = -\frac{i}{\hbar}[H, \rho] - \frac{1}{2}(\rho\Gamma + \Gamma\rho) + \gamma, \quad (5)$$

where the time evolution of the density matrix  $\rho$  is decomposed into three terms. The first term contains a Hamiltonian  $H$  being the sum of the individual potential energies, and the interaction of an atom with all the others  $\sum V_{ij}$  in the presence of electric fields  $H = \sum_i E_{\text{pot}}[i]$ . The second term accounts for the relaxation of the populations and coherences where  $\Gamma$  gives the lifetime of the considered state. The third term  $\gamma$  takes into account the radiative relaxation to state  $l$  with energy  $E_l$  from states  $k$  with energy  $E_k > E_l$  due to spontaneous emission. Taking the trace over all the atoms except the one labeled  $i$  in the optical Bloch equations, gives the evolution of the density matrix for the particle  $i$ . The interaction term or shift in energy for the atom  $i$  due to the interaction with its neighboring atoms is  $\sum_{j \neq i} \text{Tr}_j[V_{ij}, \rho_{i,j}]$ , with  $V_{ij}$  the dipole–dipole interaction and  $\rho_{i,j}$  the two-body density matrix for atoms  $i$  and  $j$ . The coupling with all the other atoms becomes a mean field term proportional to the atom density. A similar treatment has been performed by [18].

As correlations appear during the excitation, the state of the system does not remain a product state. However, the probability of excitation of a ground state atom into a Rydberg state being on the order of a few per cent, and as long as the product of the individual density matrices is small, we can use the Hartree–Fock approximation. In this approximation, the two-body density matrix  $\rho_{i,j}$  can be developed as the product of single atom density matrices. We start with one atom  $i$  in the ground state and atom  $j$  in the excited state, denoted as  $ge$ . After excitation, the system ends in a double excitation denoted as  $ee$ . The Hartree–Fock approximation allows us to write  $\rho_{i,jge,ee} = \rho_{ige} \times \rho_{jee}$ .

Thus, the interaction term can be written as

$$\delta_{\text{dd}}(i) = \sum_{j \neq i} \text{Tr}_j[V_{ij}, \rho_{i,j}] = \left( \sum_{j \neq i} V_{ij} \rho_{jee} \right) (\rho_{ige} |g_i\rangle \langle e_i| - \rho_{ieg} |e_i\rangle \langle g_i|), \quad (6)$$

which is simply a shift of the Rydberg level for the atom  $i$ . As an illustrative example, we look at a weak interaction with  $\tan^2(\theta) = 0.05$ , and with a  $70p_{3/2}$  state. The dipole-blockade

effect induces a shift of 6 MHz (exactly the excitation linewidth set by us), which prevents the excitation of two atoms at a distance of  $5 \mu\text{m}$ . At a density of  $10^{11} \text{cm}^{-3}$ , a sphere of radius  $5 \mu\text{m}$  contains 50 atoms. This means that only one excitation could be present for the 50 atoms, and the probability to excite the atom  $j$  would be uniform within this sphere. The population in the excited state  $\rho_{jee}$  is then replaced by a mean value  $\overline{\rho_{ee}}$ . Due to the inhomogeneity of the atomic density and laser intensity, a local  $\overline{\rho_{ee}}(\vec{r})$  is considered at different positions  $\vec{r}$  over the whole atomic cloud. A naive (mean field) estimation for  $\rho_{jee}$  could lead to wrong estimations. Indeed, a mean field interaction for an atom at the center of the cold atomic cloud could naively be written as the integral of the interaction term  $V_{ij}$  over all the possible directions  $\Theta$  (the angle between the internuclear axis and the direction of the dipole)  $\int_0^\pi V_{ij} \sin \Theta d\Theta$  which is equal to zero, but is not the real value. In order to overcome this problem, a better way to evaluate the local interaction potential is to consider separately the nearest neighboring Rydberg atom from the other atoms. The shift in energy  $\delta_{dd}(i)$  is decomposed into a sum over all the atoms  $j$  treated as a continuous distribution out of a sphere containing only one excited atom (the nearest neighbor of  $i$ ) in its center, plus the contribution of the nearest neighboring Rydberg atom. The result from this calculation is that the local field contribution, associated with the nearest neighbor is dominant over the mean field contribution, if an electric field is present. The nearest neighboring Rydberg atom contribution is considered at the most probable distance given by the mean of the Erlang distribution<sup>2</sup> [19] from the atom  $i$ . The shift in energy relies on the local density (Gaussian distributed)  $\rho_0(\vec{r})$  of the atoms in the ground state. We finally find that the shift for the atom  $i$  is given by

$$\delta_{dd}(i) \propto \overline{\rho_{ee}}(\vec{r}) \rho_0(\vec{r}). \quad (7)$$

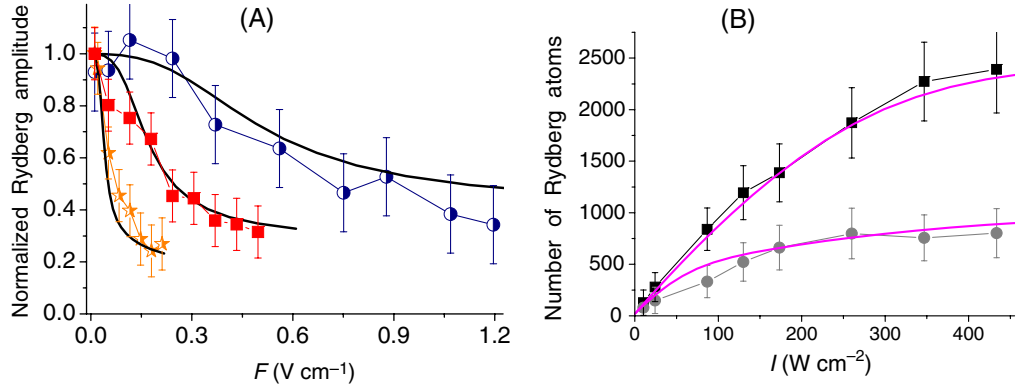
We then solve equation (5) for an atom  $i$  using the result from equation (7). The result given in figure 2 reproduces the experiment well. We take into account multiphotonic excitations as well as the finite coherence time of the lasers in the model through a temporal phase variation of the electric field of the lasers in the three-step excitation represented in figure 1(A). Two results are given in figure 2, where the reduced density matrix approach is plotted versus the experimental data for different electric fields (A) and different intensities (B).

### 3.2. KMC simulations

The previous approach based on the reduced density matrix has some limitations. Despite correctly describing the excitation, it was not possible to look for the dynamics of the system, the orientation of the dipoles in a local electric field or the individual interactions between atoms instead of a mean field term or ionization. For these reasons we developed a KMC simulation. All the above mentioned limitations can then be overcome. However in KMC simulations the excitation has to be based on the solution of rate equations. A more detailed description of the KMC algorithm, and more generally of possible numerical solution of any kind of master or rate equations, is given in appendix A. Briefly, if a system is driven by a master equation

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_{l=1}^N \Gamma_{kl} P_l - \sum_{l=1}^N \Gamma_{lk} P_k \quad (8)$$

<sup>2</sup> The probability to find a  $k$ th nearest neighbor at a distance  $r$  of an atom is given by  $4\pi r^2 * f(k, r)$ , with  $f(k, r) = \frac{3}{4\pi k!} \frac{(r^3)^{k-1}}{(Rd^3)^k} e^{-(r/Rd)^3}$  and  $Rd = (\frac{4\pi\rho_0}{3})^{-1/3}$ .



**Figure 2.** (A) Probability in our sample, as a function of the electric field  $\vec{F}$ , of an atom to be excited in Rydberg state compared to the isolated atom probability excitation;  $n$  is equal to 60 (circles), 70 (squares) and 85 (stars). The Ti : Sa laser intensity is given by  $(n/85)^3 \times 560 \text{ W cm}^{-2}$ . Symbols represent the experimental data and solid lines represent the reduced density matrix model. (B) Number of Rydberg atoms excited versus the Ti : Sa laser intensity, in the case of the  $70p_{3/2}$  state, for  $7s$ -atom density  $D \sim 4 \pm 2 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  and in the presence of two different electric fields,  $0 \text{ V cm}^{-1}$  (squares) and  $0.25 \text{ V cm}^{-1}$  (circles). Solid lines show the reduced density matrix model taking into account the van der Waals blockade at zero field and the dipole blockade in the presence of the electric field.

describing the time evolution of the probability  $P_k$  of a system occupying each one of a discrete set of states numbered by  $k$ . Each process occurs at a certain average rate  $\Gamma_{lk}$ , which may either be constant in time, or dependent on how the system has evolved up to that time.

The KMC algorithm is then the iteration of the following steps:

- Initializing the system to its given state called  $k$  at the actual time  $t$ .
- Creating a new rate list  $\Gamma_{lk}$  for the system,  $l = 1, \dots, N$ .
- Choosing a unit-interval uniform random number generator<sup>3</sup>  $r : 0 < r \leq 1$  and calculating the first reaction rate time  $t'$  by solving  $\int_t^{t'} \sum_{l=1}^N \Gamma_{lk}(\tau) d\tau = -\ln r$ .
- Choosing a unit-interval uniform random number generator  $r' : 0 < r' \leq 1$  and searching for the integer  $l$  for which  $R_{l-1} < r'R_N \leq R_l$ , where  $R_j = \sum_{i=1, j} \Gamma_{ik}(t')$  and  $R_0 = 0$ . This can be done efficiently using a binary search algorithm.
- Setting the system to state  $l$  and modifying the time to  $t'$ . Then go back to the first step.

One fundamental result is that the KMC method makes exact numerical calculations and cannot be distinguished from an exact molecular dynamics simulation, but is orders of magnitude faster. It is therefore indistinguishable from the behavior of the real system (if evolving through a master equation), reproducing for instance all possible data in an experiment including its statistical noise.

<sup>3</sup> In our case, we use the free implementations by GSL (GNU Scientific Library) of the Mersenne twister unit-interval uniform random number generator of Matsumoto and Nishimura.

### 3.3. KMC simulation of dipole–dipole interaction

We consider a cloud with a Gaussian spatial density. Initially, thousands of atoms are in their ground state with a Maxwellian distribution for the velocity  $\sigma_v = \sqrt{k_b T / m_{\text{at}}}$ , where  $T$ ,  $k_b$  and  $m_{\text{at}}$  are, respectively, the temperature of the frozen gas in the MOT, the Boltzmann constant and the mass of the atomic species under consideration. In such a system, considering coherent excitations would lead to solving the Schrödinger equation with  $\approx 2^{100}$  states, which is obviously beyond our capability. Nevertheless, it is possible to obtain good agreement for the shift in energy and the dynamics of the system with a reasonable computation time using a simplified numerical treatment. We consider a two-level system for each atom so they can be either in their ground state ( $6s_{1/2}$ ) or laser excited to a given ( $np_{3/2}$ ) Rydberg state. Initially, the electric dipoles  $\vec{\mu}$  of the atoms are aligned along the direction of polarization  $z$  of the exciting laser and the applied dc electric field, which is the quantization axis. During the evolution (ionization especially) the electric dipoles will be aligned along the local electric field. The shift  $\delta_{\text{dd}}(i)$  of the Rydberg state of atom  $i$  is then  $\sum_{j \neq i} V_{ij}$ , where  $V_{ij}$  is given by equation (3). We start from the sets of Bloch equations for our two-level system [20]:

$$\frac{d\rho_{ee}}{dt} = -\Gamma_{\text{spont}}\rho_{ee} - \frac{i}{2}\Omega(\rho_{ge} - \rho_{eg}), \quad (9)$$

$$\frac{d\rho_{ge}}{dt} = -\left(\frac{\Gamma_{\text{laser}} + \Gamma_{\text{spont}}}{2} - i(\delta_{\text{laser}} + \delta_{\text{dd}})\right)\rho_{ge} + \frac{i}{2}(\rho_{gg} - \rho_{ee})\Omega, \quad (10)$$

$$\frac{d\rho_{gg}}{dt} = \Gamma_{\text{spont}}\rho_{ee} + \frac{i}{2}\Omega(\rho_{ge} - \rho_{eg}), \quad (11)$$

where  $\rho_{gg}$  and  $\rho_{ee}$  are the populations of ground state and excited state atoms,  $\Gamma_{\text{spont}}$  is the spontaneous decay rate,  $\Gamma_{\text{laser}}$  is the FWHM of the exciting laser ( $\Gamma_{\text{spont}} \ll \Gamma_{\text{laser}}$ ),  $\Omega$  is the local Rabi frequency of the transition and  $\delta_{\text{laser}}$  is the detuning from the isolated and field free atom resonance. In order to end up with rate equations for each atom, we neglect the coherences  $\dot{\rho}_{ge} = \dot{\rho}_{eg} = 0$ . This is obviously the biggest assumption made here. Coherences are in fact tractable with a Monte Carlo method as described in [21]. We finally get pure rate equations for  $\rho_{ee}$  and  $\rho_{gg}$ :

$$\frac{d\rho_{ee}}{dt} = -(\Gamma_{\text{spont}} + \Gamma_{\text{exc}})\rho_{ee} + \Gamma_{\text{exc}}\rho_{gg}, \quad (12)$$

$$\frac{d\rho_{gg}}{dt} = -\Gamma_{\text{exc}}\rho_{gg} + (\Gamma_{\text{spont}} + \Gamma_{\text{exc}})\rho_{ee}, \quad (13)$$

$$\Gamma_{\text{exc}} = \cos^2(\theta_i/2) \frac{\Omega^2 \Gamma_{\text{laser}}}{\Gamma_{\text{laser}}^2 + 4(\delta_{\text{laser}} + \delta_{\text{dd}})^2}, \quad (14)$$

where the rate  $\Gamma_{\text{exc}}$  of excitation of atom  $i$  depends on the projection of  $|np(\vec{F}_i)\rangle$  onto  $|np\rangle$ , which is  $\cos^2(\theta_i/2)$ , times the stimulated laser rate. The de-excitation rate is similar to the excitation rate plus the spontaneous decay of the  $np$  state. The great advantage offered by this ‘kinetic’ method, is the simplicity of adding phenomena or particles with evolution based on rates. In contrast to the previous model, the potential energy of an atom is the sum of the energies due to the Stark shift and the interactions with all the other atoms.

Numerical methods such as the ordinary Runge–Kutta methods are not ideal for integrating Hamiltonian systems, because they do not conserve energy. On the contrary, symplectic

integrators such as the Verlet integrator do conserve energy. Mechanical effects are then treated via classical movements of the atoms, and dipolar forces between the atoms are taken into account using the (leapfrog) Verlet–Störmer–Delambre algorithm (see appendix B). The computation is realized as follows. Ion formation is possible and creates an electric field felt by other atoms, thus the direction and strength of the dipoles can vary depending on local electric fields. Two main mechanisms for ionization exist. The first one is due to laser ionization or blackbody ionization and has a rate of ionization proportional to the atomic density. The second one happens if two Rydberg atoms move toward each other and reach a smaller internuclear distance than  $4n^2a_0$  [22]. In the latter case, one Rydberg atom is ionized, the second atom falls to a lower state. Due to energy conservation, its binding energy is at least twice as large after the ionization, and as the final atomic states are often different from s or d, it does not interact with  $np$  atoms. Consequently, we assume for simplicity in the simulation that the atom state is changed to a noninteracting state.

Due to its time and spatial resolution, the KMC simulation takes into account all the dipolar interactions developed during the excitation and gives access to individual atoms. A dynamical evolution of the system is made except if a collision between the two atoms in  $np$  state is detected or if a reaction is detected. The time evolution of the simulation is incremented either with the KMC timestep or with a small fraction of the collisional timestep. After each change in the position or change of any particle state, the fields and potentials are recalculated over all the atoms. Then operations are repeated until the end of the excitation.

## 4. Results

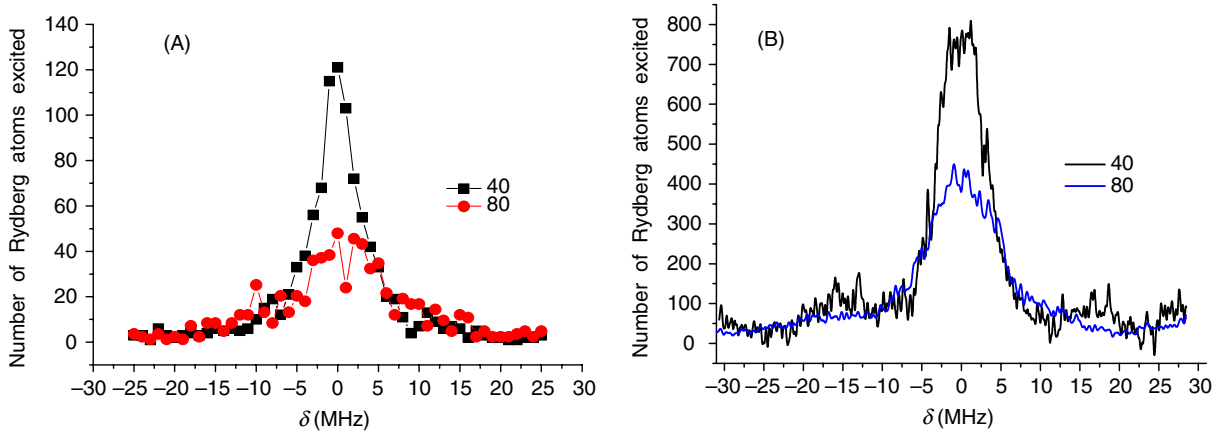
### 4.1. Field-induced dipole blockade

As described in the experiment reported in [10], the dipole moment of  $np$  states increases with the strength of the coupling field and reaches a maximum when  $\tan \theta$  is equal to 1. Indeed, as the strength of the field increases, the blockade radius increases and the number of excited atoms in a given volume gets smaller. It is worth noting that the dipole-blockade condition in a 2-level approach is  $\sum_{j \neq i} V_{ij} > h\delta_{\text{laser}}$ .

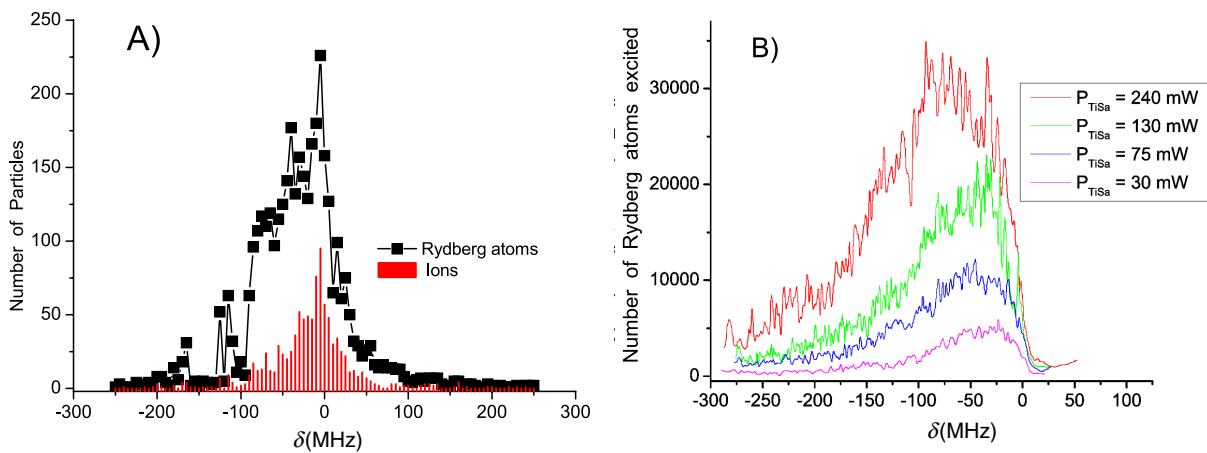
Figure 3(A) represents the result of a Monte Carlo simulation for different  $np$  states, where the number of Rydberg atoms present at the end of the excitation is given as a function of the detuning. The parameters are close to those described in [10]. Figure 3(B) shows the results from the experiment.

### 4.2. Effect of the ions

At a distance of  $10 \mu\text{m}$  the electric field due to an ion is  $150 \text{ mV cm}^{-1}$ , which represents a shift of 150 MHz for an atom in state  $70p$ . The contribution to the blockade of the excitation of such an ion in the sample during the excitation is so important that it completely hides the observation of the dipole-blockade effect. In the experiment, the ions present before and during the excitation can be discriminated from the ionized Rydberg atom in the time of flight signal. In the simulation, we simply monitor the number of ions at the end of the the excitation time. This ionic effect is shown in figure 4. In figure 4(A), we increase the laser intensity to ten times the saturation intensity and apply the excitation laser for  $20 \mu\text{s}$  in the absence of the external electric field. One can see that the number of excited atoms is important, but also that

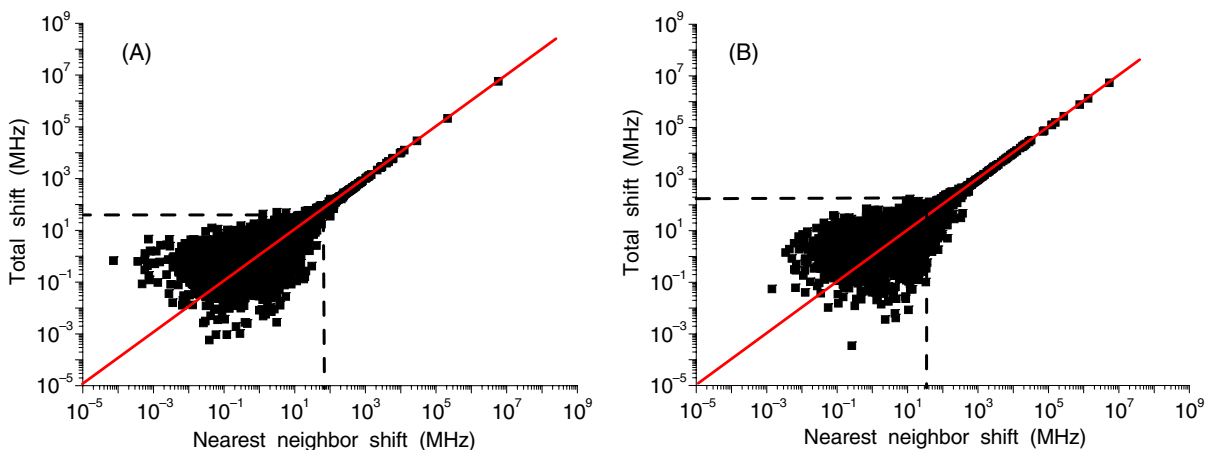


**Figure 3.** (A) Number of Rydberg atoms excited versus the detuning of the excitation laser for  $n = 40$  and  $80$ . Monte Carlo simulations with 2000 atoms at a density  $D = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  and an external electric field of  $50 \text{ mV cm}^{-1}$ . This result is taken after a laser excitation time of  $300 \text{ ns}$ ,  $I = 0.7 I_{\text{sat}}$ , where  $I_{\text{sat}}$  is the saturation intensity of the transition  $7s \rightarrow np$ . The mean number of ions formed during the simulation varies from 0.5 for  $n = 40$  to 1.3 for  $n = 80$ . (B) Experimental data for  $n = 40$  ( $P = 20 \text{ mW}$ ) and  $80$  ( $P = 100 \text{ mW}$ ) at  $D = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ , excitation time  $300 \text{ ns}$ . The mean number of ions formed per shot is less than 2.



**Figure 4.** (A) Monte Carlo simulation. Number of Rydberg atoms and ions versus the laser detuning. For  $n = 81$ , excitation time  $20 \mu\text{s}$ , 2000 atoms,  $D = 2 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ ,  $I = 10 I_{\text{sat}}$ . (B) The experimental result, see figure 1(B) and [11] for details on the excitation scheme. Number of Rydberg atoms versus the laser detuning in a combined pulsed ( $7 \text{ ns}, 15 \mu\text{J}$ ) and cw-excitation (Ti : Sa) at different powers for the excitation of  $37p_{1/2}$ . Excitation time (Ti : Sa) =  $400 \text{ ns}$ .





**Figure 5.** Shift of the level of a randomly chosen ground state atom due to the nearest neighboring Rydberg atom compared to the total shift due to all the Rydberg atoms in the Monte Carlo simulation. Simulations are realized for 2000 atoms in a Gaussian volume, for an excitation time of 300 ns in  $n = 70$ , with a laser intensity of  $0.7 I_{\text{sat}}$ . (A)  $D = 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  and (B)  $D = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . Along the red line, the contribution of the nearest neighbor to the total blockade effect is equal to one. The dashed lines intersection gives roughly a value where the energy shift is only due to the nearest neighbor Rydberg atom.

the resonance is broadened to the low frequency side of the atomic resonance. This result is similar to the one obtained in the experiment [12]. Ions are formed due to the high laser power but also by collisions during the interaction time due to the long-range attractive dipole force between atoms. The number of ions produced during the excitation is so important that it allows for the excitation of Rydberg atoms on a 100 MHz range, red detuned from the center of the line. This is due to the fact that  $np$  states can only be shifted to the red of the resonance when no external electric field is present. In figure 4(B) is shown an experimental curve obtained in a combined pulsed and cw-excitation (see figure 1(B)). In this case, the main source of broadening is the inhomogeneous electric fields due to the ions formed by the pulsed laser.

#### 4.3. Role of the nearest neighbor

As the dipole–dipole interaction term  $V_{ij}$  strongly depends on the distance between the two atoms, the energy shift due to the nearest neighbor Rydberg atom has to be distinguished from the mean field shift due to all the other atoms in a Rydberg state. In some cases, the contribution of the nearest neighbor can be dominant.

In figure 5 is represented for two different densities, but with no ions to avoid the extra effects, the nearest neighbor Rydberg atom shift versus the sum of the shifts of all the Rydberg atoms in the sample. Above the solid line, the contribution of the nearest neighbor Rydberg atom to the blockade effect is dominant. The nearest neighbor Rydberg atom shift is twice as important as the shift from all the other Rydberg atoms for 66% of the ground state atoms at a density of  $D = 5 \times 10^9 \text{ cm}^{-3}$  (figure 5(A)), whereas at  $D = 5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$  (figure 5(B)) it is 73%. This confirms the fact that the energy shift is dominated by the effect of the nearest neighbor. This result has been used to derive the local mean field approximation in the single atom density matrix model previously described.

## 5. Conclusion

In this paper, we have presented different methods used to model the dipole-blockade effect in a manner as close as possible to an experimental situation. We have first shown that a nearest neighbor mean field analytical approach, based on the solution of the Bloch equations for the partial density matrix equations of one atom of interest, gives results in good agreement with the experiment if no ions are present. Secondly the KMC simulation based on rate equations is able to introduce all the electric dipole interactions. Furthermore, we have included  $N$ -body spatial dynamics using the Verlet integrator, but the overall code remains very simple. This allows us to look at the important role of the ions formed during the excitation. If ions are present during the excitation, they may mimic the dipole-blockade effect and lead, in extreme cases, to a broadening of the lines. We have shown that the two models reproduce our experiments well. It is observed that the number of excited atoms for a given ground state density decreases with the principal quantum number and with the intensity of the electric field which creates the permanent dipole. The effects associated with the experiment, such as the shift of the resonance, the density effect, the broadening of the line and the artifact due to the ion blockade, are reproduced with the simulations we describe. For varying initial atomic densities, the amplitude of the energy shift due to the nearest neighbor is monitored which confirms its dominant role in the dipole shift. We could also use the KMC model to analyze other experiments than ours as in figure 4(A) [12]. As another simple example, the number of atoms excited to a Rydberg state in our simulation is analyzed using the the Mandel  $Q$  parameter and the statistics follow a sub-Poissonian distribution as described in [13, 18, 23, 24]. The density matrix model can be a good tool to model recent experiments of coherent excitation of the Rydberg atoms [25]–[28]. The next step will be the modeling of the Förster case [9], where the coherences between pairs of atoms are expected to play a dominant role.

## Acknowledgments

This work is in the frame of ‘Institut francilien de recherche sur les atomes froids’ (IFRAF). This theoretical development could also be applied to the CORYMOL experiment supported by an ANR grant (no NT05-2 41884). The authors thank Thomas F Gallagher and Jianming Zhao.

## Appendix A. KMC method for solving rate equations

### A.1. The master, kinetic or (reaction-)rate equation

There are innumerable instances, in physics and in other sciences, where a system evolves in time through many competing internal stochastic processes. For instance, many classical and quantum physical problems can be reduced to the form of a master equation

$$\frac{dP_k}{dt} = \sum_{l=1}^N \Gamma_{kl} P_l - \sum_{l=1}^N \Gamma_{lk} P_k. \quad (\text{A.1})$$

This master equation, sometimes called the kinetic or (reaction-)rate equation, is a phenomenological set of coupled first-order differential equations describing the time evolution of the probability  $P_k$  of a system to occupy each one of a discrete set of states numbered by  $k$ . In the probability theory, this identifies the evolution as a continuous-time Markov process. Each



process occurs at a certain average rate  $\Gamma_{lk}$ , which may either be constant in time, or dependent on how the system has evolved up to that time. The goal of this appendix is to describe why the KMC methods are the standard means of modeling such problems, especially when one wishes to model the evolution of the system over periods of time much longer than those accessible by direct simulation.

## A.2. Solving the master equation

Following Gillespie [29], we can distinguish, among several competing methods commonly used to solve the master equation, two major approaches: the *deterministic approach* which regards the time evolution as a continuous, wholly predictable process governed by a set of coupled, ordinary differential equations (the reaction-rate equations) and the *stochastic approach* which regards the time evolution as a kind of random-walk process which is governed by a single differential equation (the master equation) governing the time-dependent behavior rather than a fixed probability distribution.

*A.2.1. Deterministic approach.* The deterministic approach is based on the fact that equation (A.1) can be written as a matrix of ordinary differential equations  $\frac{d\mathbf{P}}{dt} = \mathbf{\Gamma}\mathbf{P}$ . The formal solution

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(0) \exp\left(\int_0^t \mathbf{\Gamma}(t') dt'\right) \quad (\text{A.2})$$

can be obtained for instance by using direct diagonalization algorithms [30]. A second deterministic approach to the time-dependent population distribution comes from the integrand form of the master equation:

$$\mathbf{P}(t) = \mathbf{P}(0) + \int_0^t \mathbf{\Gamma}(t')\mathbf{P}(t') dt'. \quad (\text{A.3})$$

Explicit numerical integration can, in principle, be achieved by different numerical integration schemes. All these methods require the explicit formation of the matrix and the computational effort is dominated by  $N^3$  terms [30].

The deterministic approach is simply the exact time-evolution for the function  $\mathbf{P}$ . However, the stochastic probabilistic formulation often has a stronger physical basis, especially in the quantum world or for nonequilibrium systems, than the deterministic formulation. Instead of the deterministic approach which deals only with one possible ‘reality’ of how the process might evolve with time, in a stochastic or random process there is some indeterminacy in its future evolution described by probability distributions. This means that even if the initial condition (or starting point) is known, there are many possibilities where the process might go, but some paths are more probable and others less. This approach correctly accounts for the inherent fluctuations and correlations that are necessarily ignored in the deterministic formulation. In addition, as we shall see, this point of view opens the way to stochastic simulation algorithms, such as the KMC one, making exact numerical calculations which are much faster  $O(N)$  than the deterministic reaction-rate algorithms.

*A.2.2. Monte Carlo algorithms.* Monte Carlo refers to a broad class of algorithms that solve problems through the use of random numbers [31, 32]. They first emerged in the late 1940s and 1950s as electronic computers came into use. The most famous of the Monte Carlo methods

is the Metropolis algorithm (sometimes called Monte Carlo Markov chain methods), offering an elegant and powerful way to generate equilibrium properties of physical systems [33]. For many years, researchers thought that Monte Carlo methods could not be applied to molecular dynamics simulations, because it seems necessary to follow individual motion and/or interactions [34]–[36]. However, some Monte Carlo algorithms of this type exist; they are sometimes called coarse-grained methods [37]. The simplest algorithm of this kind, sometimes called fixed timestep algorithm [38], is based on the first-order formula  $\mathbf{P}(t + dt) = \mathbf{P}(t) + \mathbf{\Gamma}(t)\mathbf{P}(t) dt$ , i.e.

$$P_k(t + dt) = P_k(t) - \sum_{l=1}^N \Gamma_{lk}(t) P_k(t) dt + \sum_{l=1}^N \Gamma_{kl}(t) P_l(t) dt.$$

A similar scheme is, for instance, used in stochastic quantum simulation in the quantum Monte Carlo wavefunction approach [39], because the Lindblad equation in quantum mechanics is a generalization of the master equation describing the time evolution of a density matrix.

To illustrate the fixed timestep method [38], let us assume that at time  $t$  the system is in state  $k$ :  $P_k = 1$  and  $P_l = 0$  for  $l \neq k$ . The algorithm consists of choosing a small  $dt$ , and for each possible reaction  $k \rightarrow l$  generating a random number  $r$  between 0 and 1. If  $r < \Gamma_{lk}(t) dt$ , the system changes configuration and evolves to state  $l$  at time  $t + dt$  (a quantum jump occurs in the stochastic quantum simulation terminology). The main disadvantage is that  $dt$  has to be small enough to maintain accuracy and such that at the most one reaction occurs during each time step: meaning  $\Gamma_{lk}(t) dt \ll 1$ . Several steps are then needed before effectively doing the evolution. As we shall see, especially for time-independent  $\Gamma_{lk}$  rates, this Monte Carlo algorithm is very inefficient compared to the KMC algorithm which ensures an evolution of the system at each timestep.

### A.3. The KMC method

*A.3.1. Derivation.* The KMC algorithm is also known as the residence-time algorithm, the  $n$ -fold way, the Bortz–Kalos–Liebowitz (or BKL) algorithm [40], the dynamical Monte Carlo method [41], the Gillespie algorithm [29, 42], the variable step size method (VSSM) [38] (by comparison with the fixed timestep method) . . . , depending on the physical or chemical context. For other reviews of the KMC algorithm, see [32, 33, 38, 43]. Some minor subtle changes between these algorithms exist, but we will describe here only three types of KMC algorithms, namely, the KMC algorithm, the first reaction method (FRM) and the random selection method (RSM).

The KMC method is a Monte Carlo method intended to simulate the time evolution of independent (non-correlated) Poisson processes [38, 44]. This means that the KMC method solves the master equation and is therefore of great interest, for instance for relaxational processes and transport processes on mesoscopic to macroscopic timescales. Indeed, the KMC algorithms are able to model the evolution of the system over periods of time much longer than those accessible by direct simulation such as molecular dynamics. Surprisingly enough, till now it has been more or less limited to the study of chemical reactions, surface or cluster physics (diffusion, mobility, vacancy motion, transport process, epitaxial growth, dislocation, coarsening, etc).

Due to the Markovian behavior, the system loses its memory of how it entered state  $k$  at time  $t$ . Therefore, in order to simulate the stochastic time evolution of such a reacting

system, i.e. in order to move the system initially at time  $t$  in state  $k$  forward in time, we just need to know when the next reaction will occur, and what kind of reaction it will be [29]. We then need to determine the probability distribution function  $p(t)$  for the time of the first system change. From equation (A.2), the probability that the system has not yet escaped from state  $k$  at time  $t'$  is given by  $p_{\text{survival}}(t') = \exp(\int_t^{t'} \Gamma_k(\tau) d\tau)$ , where  $\Gamma_k = \sum_l \Gamma_{lk}$  is the total rate from state  $k$ . Thus  $1 - p_{\text{survival}}(t')$  gives the probability that the system has been modified at time  $t'$ , which is exactly the integral  $\int_t^{t'} p(\tau) d\tau$ . The first-passage-time distribution is then found by differentiation

$$p(t') = \Gamma_k(t') \exp\left(-\int_t^{t'} \Gamma_k(\tau) d\tau\right), \quad (\text{A.4})$$

which is characteristic of the Poissonian nature of the process and is the starting point of the KMC algorithm. We then know when the next reaction will occur. We just have to find what kind of reaction it will be. At time  $t'$  a reaction takes place, so just before  $t'$  the system is still in state  $k$  and according to the master equation (A.1), the probability that the system will be in configuration  $l$  at time  $t' + dt'$  is  $\Gamma_{lk}(t') dt'$ , where  $dt'$  is a small time interval. We therefore have to generate a new configuration  $l$  by picking it out of all possible new configurations with a probability proportional to  $\Gamma_{lk}(t')$ .

The algorithm is based on our ability to generate time  $t'$  from equation (A.4), when the first reaction actually occurs and on our ability to choose the correct reaction  $l$ .

The  $t'$  choice can be done by the inverse transform method [45] which is based on the fact that if  $t'$  is chosen with probability density  $p(t')$ , then the integrated probability up to point  $t'$ ,  $\int_t^{t'} p(\tau) d\tau = 1 - p_{\text{survival}}(t')$ , is itself a random variable which will occur with uniform probability density on  $[0, 1]$ . In conclusion, to generate time  $t'$  with probability density  $p(t')$ , we just have to solve for  $t'$  the equation  $r = \exp(-\int_t^{t'} \Gamma_k(\tau) d\tau)$  where  $r$  is a unit interval uniform random number. This is exact and totally trivial when the rates are time independent explaining why the KMC method is so powerful in this case. The following choice of the reaction  $l$  is done by randomly choosing  $r' \in ]0, 1]$  and by finding the  $l$  for which  $R_{l-1} < r' R_N \leq R_l$  where  $R_j = \sum_{i=1,j} \Gamma_{ik}(t')$ . At this time  $t'$ , we are in the same situation as when we started the simulation, and we can proceed by repeating the previous steps. The resulting algorithm is not reproduced in this appendix because it is described in section 3.2.

**A.3.2. Algorithms.** This KMC algorithm is clearly  $O(N)$ , since at least the third step has a sum over  $N$  elements. It is beyond the scope of this appendix to discuss all alternative methods, but it is sometimes possible to improve the speed of the algorithm, for instance, if several rates are similar, using a binning or weighted method to reduce for instance to  $O(\log N)$  the complexity [38], [46]–[48].

It is of interest to mention at least the FRM and the RSM [38]. Depending on the type of reaction in the system these algorithms can be useful. The FRM, also called discrete event simulation in computer science, consists of choosing the first occurring reaction, meaning choosing the smallest time  $t'_1$ , and the corresponding reaction number  $l$ , from the formula  $\int_t^{t'_1} \Gamma_{lk}(\tau) d\tau = -\ln r_1$  where the  $r_1 \in ]0, 1]$  are  $N$  independent random numbers. As for the KMC one this algorithm generates an exact evolution of the system, but is usually less efficient because it necessitates a random number for each possible reaction, whereas the KMC advances the system to the next state with just two random numbers.

The RSM can be used only when the rates  $\Gamma_{lk}(t) = \Gamma_{lk}$  are time independent, as for Poisson processes (such as radiative lifetime, radiative decay rate, etc). The RSM consists of evolving the system up to the time  $t' = t - (\ln r)/\Gamma_{\max}$ , where  $r \in ]0, 1]$  is a random number and  $\Gamma_{\max} = \max_l \Gamma_{lk}$  is the maximal possible rate, then choosing randomly a possible reaction  $l \in [1, N]$  and accepting the reaction with probability  $\Gamma_{lk}/\Gamma_{\max}$ . If the reaction is accepted, the configuration is changed. In contrast to the FRM or the KMC algorithms, it does not necessarily imply a system evolution at each timestep. But, here again this algorithm generates an exact evolution of the system. The RSM is optimized for a system having just one (or a small number of) type of reaction because it is then of  $O(1)$  complexity!

Following [38], KMC is generally the best method to use unless the number of reaction types is very large. In that case, use FRM. If you have a type of reaction that occurs almost everywhere, RSM should be considered. Simply doing the simulation with different methods and comparing is of course the best.

#### A.4. Conclusion

The KMC algorithm is a stochastic algorithm generating quasi-classical trajectories, i.e. creating a Markov chain representing the exact evolution of the system in the sense that it will be statistically indistinguishable from an exact dynamics simulation. Indeed, each system configuration  $l$  is reached with its real physical probability. Unlike most procedures, such as the often-used fixed timestep method for numerically solving the deterministic reaction-rate equations, this algorithm never approximates infinitesimal time increments  $dt$  by finite time steps  $\Delta t = t' - t$ .

The fact that the mechanisms and so the rates have to be known in advance is the main limitation of the use of the KMC method. If the rates have to be modified in an unpredictable fashion during the free time evolution of the system, i.e. between two reactions, the fixed timestep method has to be preferred. However, for several physical system, this is not the case and the KMC or FRM algorithms can be used. As the interaction between the particles of a system depends often on the distance between the particles, the KMC methods can be advantageously used when the motion of the particles is slow. Ultimately, when the rates are time independent (which does not mean that they are constant, because they often have to be recalculated after each system evolution), KMC and RSM approaches are very powerful.

## Appendix B. Simple method to solve the $N$ -body problem

### B.1. Introduction

A large number of physical systems can be studied by simulating the interactions between the particles constituting the system. In a typical system each particle influences every other particle. The interaction is often based on an inverse square law such as Newton's law of gravitation or Coulomb's law of electrostatic interaction but, as in our case, a more complex anisotropic interaction with an inverse higher power law-dependence might exist. Examples of such physical systems can be found in astrophysics, plasma physics, molecular dynamics and fluid dynamics. Since the simulation involves following the trajectories of motion of a collection of  $N$  particles, the problem is termed the  $N$ -body problem.

Since it is not possible to solve the equations of motion for a collection of many particles in closed form, iterative methods are used to solve the  $N$ -body problem. At each discrete time

interval, the force on each particle is computed and this information is used to update the position and velocity of each particle. A straightforward computation of the forces requires  $O(N^2)$  work per iteration. The rapid growth with  $N$  limits the number of particles that can be simulated by this method. Several approaches, especially that by Aarseth [49], have been used to reduce the complexity per iteration and to speed up the calculation, for instance each particle is followed with its own integration step. Non-full  $N$ -body codes also exist, transforming the problem imposing for instance a grid on the system of particles and computing cell–cell interactions. These are known as hierarchical methods, or tree methods such as the Barnes–Hut one where a Ahmad–Cohen neighbor-type of scheme is used which updates the nonneighbor force less frequently than the neighboring one. Finally, multipole expansion methods have also been developed as well as Monte Carlo algorithms for very large number of particles using a set of representative ‘macro’ particles (not point-masses) like in Fokker–Planck or gaseous methods with smooth potentials after the pioneering work of Hénon [50]. The required CPU time scales with the number  $N$  of particles as  $N \ln(N)$  (for a given number of relaxation times), while the scaling is  $N^k$  with  $k$  of order 2–3 for direct  $N$ -body codes. It is beyond the scope of our article to discuss all the methods: particle–particle (PP), particle–mesh (PM), particle–particle/particle–mesh (P3M), particle–multiple–mesh (PM2), nested grid particle–mesh (NGPM), tree-code (TC) top down or bottom up, fast-multipole-method (FMM), tree-code–particle–mesh (TPM), self-consistent field (SCF), symplectic method,... Good references discussing also their stability or their complexity can be found on the website <http://www.manybody.org/> or in the references [49, 51, 52].

## B.2. Choice of an $N$ -body integrator

We have based our code on a series of books centered around  $N$ -body simulations, ‘*The Art of Computational Science*’ by Piet Hut and Jun Makino (<http://www.artcompsci.org>). Because of the small number of particles involved we have used a very simple algorithm. Another reason is that the KMC algorithm is the one which limits the CPU time. Finally, the forces we use (see equation (3)) are not accurate for all interparticle distances. Therefore, it is not necessary to have a very powerful  $N$ -body code. In order to deal with a very simple and versatile code, the code is written in C++ in a completely stand-alone fashion based on the  $N$ -body ‘Starter Code for  $N$ -body Simulations’.<sup>4</sup>

The key part of our code is the  $N$ -body integrator. Hamiltonian systems are not structurally stable against non-Hamiltonian perturbations [53, 54]. The ordinary numerical approximation to a Hamiltonian system obtained from an ordinary numerical method does introduce dissipation, with completely different long-term behavior, since dissipative systems have attractors and Hamiltonian systems do not. This problem has led to the introduction of methods of symplectic integration for Hamiltonian systems, which do preserve the features of the Hamiltonian structure by arranging that each step of the integration be a canonical or symplectic transformation. Many different symplectic algorithms have been developed and discussed [55]. Symplectic integrators tend to have much better total energy conservation in the long run. Finally, to save computational cost, most often one must adopt a quite large  $\Delta t$  step and higher order (local truncation error) algorithm. However, because of the computational round-off error and due to their smaller stability domain than the lower order algorithm at practical  $\Delta t$ , high order algorithms push

<sup>4</sup> <http://www.ids.ias.edu/~piet/act/comp/algorithms/starter/index.html>. In order to use the 3D vector formulation, we have based our code on the CERN library CLHEP (Class Library for High Energy Physics).



the machine precision limit [53] and algorithms are generally not good to go beyond the third or fourth order. Finally, high-order predictor–corrector integrators usually have better performance than symplectic integrators at large integration timestep.

For all these reasons one very popular  $N$ -body integrator is the fourth-order (local) ‘Hermite’ predictor–corrector scheme by Makino and Aarseth [49, 52, 56].

However, the Hermite algorithm requires knowledge of the time derivatives of the acceleration (sometimes known as jerk), which can be difficult to evaluate. For that purpose we use a simple but efficient algorithm, the so-called leapfrog–Verlet–Störmer–Delambre algorithm used in 1791 by Delambre, and rediscovered many times, and recently by the French physicist Loup Verlet in the 1960s for molecular dynamics. The position Verlet method does not store explicit velocities, allowing it to be extremely stable in cases where there are large numbers of mutually interacting particles. It is of  $O((\Delta t)^4)$  for local truncation error for position and  $O((\Delta t)^2)$  for velocity. We are interested in having accuracy in position and velocity, so we use the so-called velocity Verlet method which is of  $O((\Delta t)^3)$  accuracy for both position and velocity for a  $\Delta t$  timestep. This leapfrog integrator often turns out to be more accurate than expected from a simple second-order integrator [57]. The ‘unreasonable’ accuracy stems from its symmetry properties under time invariance due to its symplectic structure. The scheme of the algorithm is the following:

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)(\Delta t)^2, \quad (\text{B.1})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}(\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \Delta t))(\Delta t). \quad (\text{B.2})$$

This has also the big advantage that accuracy can be improved by using higher order symplectic integrators such as the one by Yoshida [58].

## References

- [1] Gallagher T F 1994 *Rydberg Atoms* (New York: Cambridge University Press)
- [2] Mourachko I, Comparat D, de Tomasi F, Fioretti A, Nosbaum P, Akulin V M and Pillet P 1998 Many-body effects in a frozen Rydberg gas *Phys. Rev. Lett.* **80** 253–6
- [3] Anderson W R, Veale J R and Gallagher T F 1998 Resonant dipole–dipole energy transfer in a nearly frozen Rydberg gas *Phys. Rev. Lett.* **80** 249–52
- [4] Fioretti A, Comparat D, Drag C, Gallagher T F and Pillet P 1999 Long-range forces between cold atoms *Phys. Rev. Lett.* **82** 1839–42
- [5] Jaksch D, Cirac J I, Zoller P, Rolston S L, Côté R and Lukin M D 2000 Fast quantum gates for neutral atoms *Phys. Rev. Lett.* **85** 2208–11
- [6] Lukin M D, Fleischhauer M, Cote R, Duan L M, Jaksch D, Cirac J I and Zoller P 2001 Dipole blockade and quantum information processing in mesoscopic atomic ensembles *Phys. Rev. Lett.* **87** 037901
- [7] Tong D, Farooqi S M, Stanojevic J, Krishnan S, Zhang Y P, Côté R, Eyler E E and Gould P L 2004 Local blockade of Rydberg excitation in an ultracold gas *Phys. Rev. Lett.* **93** 063001
- [8] Afrousheh K, Bohloulou-Zanjani P, Vagale D, Mugford A, Fedorov M and Martin J D 2004 Spectroscopic observation of resonant electric dipole–dipole interactions between cold Rydberg atoms *Phys. Rev. Lett.* **93** 233001
- [9] Vogt T, Viteau M, Zhao J, Chotia A, Comparat D and Pillet P 2006 Dipole blockade through Rydberg Forster resonance energy transfer *Phys. Rev. Lett.* **97** 083003
- [10] Vogt T, Viteau M, Chotia A, Zhao J, Comparat D and Pillet P 2007 Electric-field induced dipole blockade with Rydberg atoms *Phys. Rev. Lett.* **99** 083003

- [11] Mudrich M, Zahzam N, Vogt T, Comparat D and Pillet P 2005 Back and forth transfer and coherent coupling in a cold Rydberg dipole gas *Phys. Rev. Lett.* **95** 233002
- [12] Singer K, Reetz-Lamour M, Amthor T, Marcassa L G and Weidemüller M 2004 Suppression of excitation and spectral broadening induced by interactions in a cold gas of Rydberg atoms *Phys. Rev. Lett.* **93** 163001
- [13] Robicheaux F and Hernández J V 2005 Many-body wave function in a dipole blockade configuration *Phys. Rev. A* **72** 063403
- [14] Ates C, Pohl T, Pattard T and Rost J M 2007 Many-body theory of excitation dynamics in an ultracold Rydberg gas *Phys. Rev. A* **76** 013413
- [15] Amthor T, Reetz-Lamour M, Giese C and Weidemüller M 2007 Modeling many-particle mechanical effects of an interacting Rydberg gas *Phys. Rev. A* **76** 054702
- [16] Zimmerman M L, Littman M G, Kash M M and Kleppner D 1979 Stark structure of the Rydberg states of alkali-metal atoms *Phys. Rev. A* **20** 2251–75
- [17] Vogt T 2006 Blocage de l'excitation d'atomes froids vers des états de Rydberg: contrôle par champ électrique et résonance de Förster *PhD Thesis* Université Paris Sud XI
- [18] Ates C, Pohl T, Pattard T and Rost J M 2006 Strong interaction effects on the atom counting statistics of ultracold Rydberg gases *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **39** L233–9
- [19] Torquato S, Lu B and Rubinstein J 1990 Nearest-neighbour distribution function for systems on interacting particles *J. Phys. A: Math. Gen.* **23** L103–7
- [20] Blushs K and Auzinsh M 2004 Validity of rate equations for Zeeman coherences for analysis of nonlinear interaction of atoms with broadband laser radiation *Phys. Rev. A* **69** 063806
- [21] Minami T, Reinhold C O and Burgdörfer J 2003 Quantum-trajectory Monte Carlo method for internal-state evolution of fast ions traversing amorphous solids *Phys. Rev. A* **67** 022902
- [22] Robicheaux F 2005 Ionization due to the interaction between two Rydberg atoms *J. Phys. B: At. Mol. Opt. Phys.* **38** 333
- [23] Liebisch T C, Reinhard A, Berman P R and Raithel G 2005 Atom counting statistics in ensembles of interacting Rydberg atoms *Phys. Rev. Lett.* **95** 253002
- [24] Liebisch T C, Reinhard A, Berman P R and Raithel G 2007 Erratum: Atom counting statistics in ensembles of interacting Rydberg atoms *Phys. Rev. Lett.* **98** 109903
- [25] Heidemann R, Raitzsch U, Bendkowsky V, Butscher B, Löw R, Santos L and Pfau T 2007 Evidence for coherent collective Rydberg excitation in the strong blockade regime *Phys. Rev. Lett.* **99** 163601
- [26] Raitzsch U, Bendkowsky V, Heidemann R, Butscher B, Löw R and Pfau T 2008 Echo experiments in a strongly interacting Rydberg gas *Phys. Rev. Lett.* **100** 013002
- [27] Heidemann R, Raitzsch U, Bendkowsky V, Butscher B, Löw R and Pfau T 2008 Rydberg excitation of Bose–Einstein condensates *Phys. Rev. Lett.* **100** 033601
- [28] Reetz-Lamour M, Amthor T, Deiglmayr J and Weidemüller M 2007 Rabi oscillations and excitation trapping in the coherent excitation of a mesoscopic frozen Rydberg gas *Preprint* 0711.4321v2
- [29] Gillespie D T 1977 Exact stochastic simulation of coupled chemical reactions *J. Phys. Chem.* **81** 2340–61
- [30] Frankcombe T J and Smith S C 2003 Fast, scalable master equation solution algorithms. IV. Lanczos iteration with diffusion approximation preconditioned iterative inversion *J. Chem. Phys.* **119** 12741–8
- [31] Amar J G 2006 The Monte Carlo method in science and engineering *Comput. Sci. Eng.* **8** 9–19
- [32] Gardiner C W 2004 *Handbook of Stochastic Methods: For Physics, Chemistry and the Natural Sciences* 3rd edn (Berlin: Springer)
- [33] Siepmann J I 2007 An introduction to the Monte Carlo method for particle simulations *Monte Carlo Methods in Chemical Physics (Advances in Chemical Physics vol 105)* (New York: Wiley)
- [34] Allen M P 2004 Introduction to molecular dynamics simulation *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins (NIC Series vol 23)* ed N Attig, K Binder, H Grubmüller and K Kremer (Jülich: John von Neumann Institut für Computing)
- [35] Sutmann G 2004 Classical molecular dynamics *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins (NIC Series vol 10)* ed N Attig, K Binder, H Grubmüller and K Kremer (Jülich: John von Neumann Institut für Computing)

- [36] Gibbon P and Sutmann G 2004 Long-range interactions in many-particle simulation *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins (NIC Series vol 10)* ed N Attig, K Binder, H Grubmüller and K Kremer (Julich: John von Neumann Institut für Computing)
- [37] Attard P 2002 Stochastic molecular dynamics: a combined Monte Carlo and molecular dynamics technique for isothermal simulation *J. Chem. Phys.* **22** 2002
- [38] Jansen A P J 2003 An introduction to Monte Carlo simulations of surface reactions *Preprint cond-mat/0303028*
- [39] Dalibard J, Castin Y and Molmer K 1992 Wave-function approach to dissipative processes in quantum optics *Phys. Rev. Lett.* **68** 580
- [40] Bortz A B, Kalos M H and Lebowitz J L 1975 A new algorithm for Monte Carlo simulation of Ising spin systems *J. Comput. Phys.* **17** 10
- [41] Fichtorn K A and Weinberg W H 1991 Theoretical foundations of dynamical Monte Carlo simulations *J. Chem. Phys.* **95** 1090–6
- [42] Gillespie D T 1976 A general method for numerically simulating the stochastic time evolution of coupled chemical reactions *J. Comput. Phys.* **22** 403
- [43] Chatterjee A and Vlachos D G 2007 An overview of spatial microscopic and accelerated kinetic Monte Carlo methods *J. Computer-Aided Mater. Des.* **14** 253–308
- [44] Voter A 2007 Introduction to the kinetic Monte Carlo method *Radiation Effects in Solids* ed K E Sickafus *et al* (Berlin: Springer) pp 1–23
- [45] Cowan G 2006 Review of particle physics *J. Phys. G: Nucl. Part. Phys.* **33** 1
- [46] Maksym P A 1988 Fast Monte Carlo simulation of MBE growth *Semicond. Sci. Technol.* **3** 594–6
- [47] Blue J L, Beichl I and Sullivan F 1995 Faster Monte Carlo simulations *Phys. Rev. E* **51** 867
- [48] Ovcharenko A M, Golubov S I, Woo C H and Huang H 2003 GMIC++: grouping method in C++: an efficient method to solve large number of master equations *Comput. Phys. Commun.* **152** 208–26
- [49] Aarseth S J 2006 *Gravitational N-body Simulations: Tools and Algorithms (Cambridge Monographs on Mathematical Physics)* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [50] Hénon M 1971 Monte Carlo models of star clusters (Part of the *Proc. IAU Coll. No. 10 (Cambridge, UK, 12–15 August 1970) Astrophys. Space Sci.*
- [51] Heggie D C 2005 The classical gravitational  $N$ -body problem *Preprint astro-ph/0503600*
- [52] Heggie D and Hut P 2003 *The Gravitational Million-Body Problem* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [53] Li J 2005 Basic molecular dynamics *Handbook of Materials Modeling: Collection Physics and Astronomy* (Berlin: Springer)
- [54] Leimkuhler B and Reich S 2005 *Simulating Hamiltonian Dynamics* (Cambridge: Cambridge University Press)
- [55] Cartwright J H E and Piro O 1992 The dynamics of Runge–Kutta methods *Int. J. Bifurcation Chaos* **2** 427–49
- [56] Portegies Zwart S, McMillan S, Groen D, Gualandris A, Sipior M and Vermin W 2007 A parallel gravitational  $N$ -body kernel *Preprint 0711.0643*
- [57] Hut P 1986 Numerical computations in stellar dynamics *Part Accel.* **19** 37–42
- [58] Yoshida H 1990 Construction of higher order symplectic integrators *Phys. Lett. A* **150** 262–8



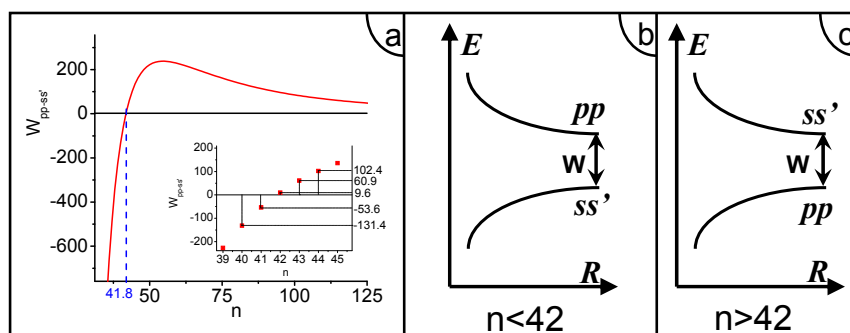


# Chapitre 11

## Ionisation d'un gaz de Rydberg froid : [Viteau et al., 2008]

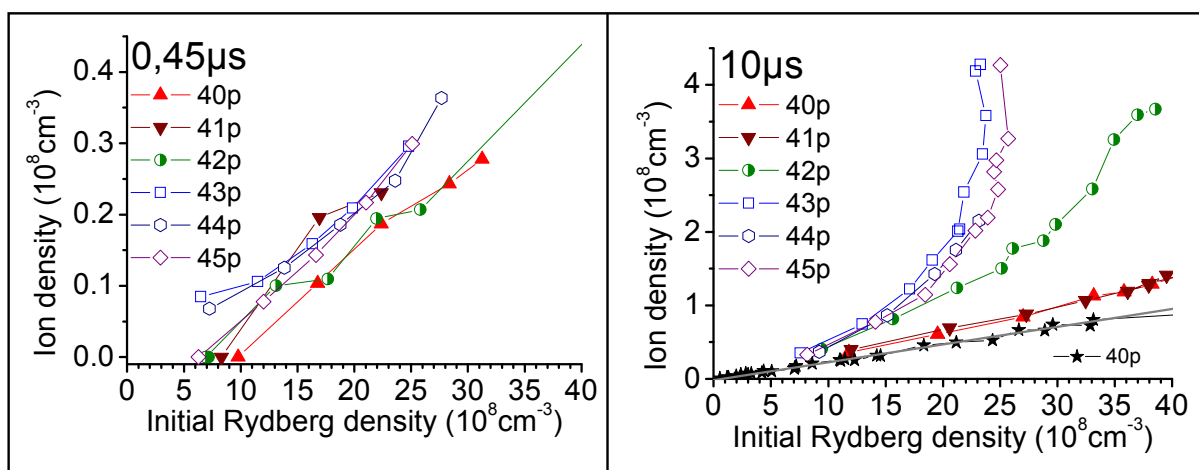
A partir des expériences et simulations du blocage dipolaire, nous avons vu que l'effet des ions pouvait être très important sur les atomes de Rydberg. Une manifestation particulièrement claire de cet effet est l'ionisation des atomes de Rydberg dans un gaz d'atomes froids qui peut permettre de former un plasma ultra-froid. L'étude sur les processus d'ionisation des atomes de Rydberg est donc très importante pour comprendre l'étape initiale de la formation du plasma.

Avec les expériences à résonance de Förster nous avons vu que nous pouvions nous placer dans un cas où les paires d'atomes de Rydberg étaient répulsives, et dans un autre où elles étaient attractives. Or, lorsque deux atomes de Rydberg entrent en collision, généralement un des deux atomes est ionisé et l'autre atome se désexcite dans un état plus profond, pour respecter la conservation de l'énergie, cette réaction est souvent appelée ionisation Penning [Fioretti et al., 1999, Robicheaux, 2005]. Nous avons donc décidé d'utiliser ce contrôle des collisions pour réaliser une étude de la ionisation d'un gaz de Rydberg froid, dans le cas de paires d'atomes attractives ou répulsives. Ces expériences ont démarré avec la visite, pendant un mois, de Thomas F. Gallagher.



**FIGURE 11.1** – Énergie des paires d'atomes (figure similaire à la figure 1 de l'article) :  
a) position de l'état  $pp$  par rapport à l'état  $ss'$  :  $W_{pp-ss'} = E_{ss'} - E_{pp}$  (en MHz)  
b) Schéma des courbes de potentiel pour les paires d'atomes, dans le cas répulsif,  
c) et dans le cas attractif.

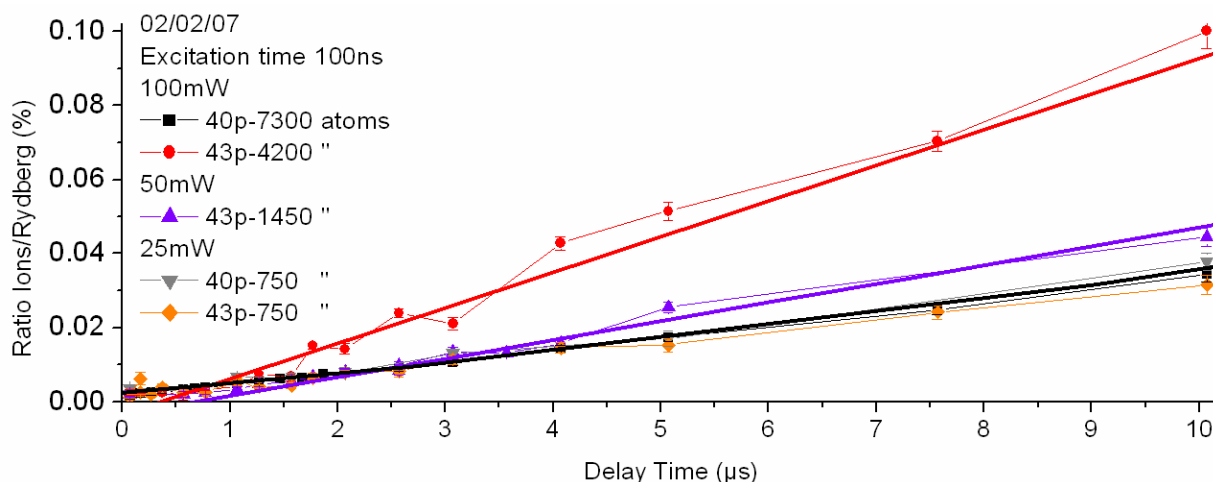
Nous avons commencé pour cette étude par regarder l'influence sur le nombre d'ions formés entre le cas où les paires d'atomes de Rydberg sont attractives et le cas où elles sont répulsives. Pour cela, tout en restant à champ nul, nous réalisons la même expérience pour différents états  $n$ . En effet, sur la figure 11.1, nous voyons que l'énergie d'une paire d'atomes dans l'état  $npnp$  est, en champ nul, en dessous de l'énergie d'une paire dans l'état  $ns(n+1)s$  pour  $n \geq 42$ . Dans ce cas, l'état est attractif, et les deux atomes vont pouvoir collisionner. A l'inverse, dans le cas où  $n < 42$  l'état sera répulsif. Nous avons réalisé différentes mesures, en changeant la densité d'atomes de Rydberg, i.e. le nombre d'atomes excités et donc la puissance du laser Ti:Sa. Nous avons effectué ces mesures en excitant les états  $np$  pendant 300 ns puis en laissant le système évoluer librement avant d'appliquer le champ électrique d'ionisation permettant la mesure du nombre d'ions et d'atomes de Rydberg.



**FIGURE 11.2** – Densité d'ions détectés en fonction de la densité d'atomes initialement excités pour différents états  $n$  Rydberg autour de  $n = 42$ , à deux temps de détection différents (voir également la figure 3 de l'article). A  $10 \mu s$ , pour l'état  $40p$ , deux séries de mesures sont présentées, la série "★" correspond à la mesure réalisée sans atomes dans l'état  $6p$ .

Sur la figure 11.2 nous présentons pour deux délais différents ( $450 \text{ ns}$  et  $10 \mu s$ ) le nombre d'ions détectés en fonction du nombre d'atomes de Rydberg excités initialement, et cela pour différents états  $n$  autour de la frontière  $n = 42$ . Pour le délai de  $10 \mu s$ , nous voyons clairement la différence entre les états répulsifs ( $n = 40p, 41p$ ) où un petit nombre d'ions avec une évolution linéaire est observé, et les états attractifs ( $n = 43p, 44p, 45p$ ) avec un nombre beaucoup plus important d'ions mesuré. Egalement pour le délai de  $10 \mu s$  la formation d'un plasma est visible par la montée brutale des ions. Pour le délai court ( $450 \text{ ns}$ ) tous les états ont la même évolution, linéaire, les états attractifs n'ont pas encore eu le temps de collisionner et les ions mesurés proviennent principalement du rayonnement du corps noir.

Pour bien comprendre ce temps de collision nous avons fait une étude temporelle, avec un nouveau système (Behlke) permettant de réaliser la ionisation très rapidement (avec un temps de montée de quelques dizaines de nanosecondes), nous avons pu ainsi étudier la dynamique des collisions ionisantes (cette étude n'a pas été présentée dans l'article, je la détaille donc un peu ici.). Sur la figure 11.3 nous voyons l'évolution du pourcentage d'ion



**FIGURE 11.3** – Taux (en %) du nombre d'ions par rapport au nombre d'atomes de Rydberg en fonction du délai avant ionisation, pour trois densités et deux états (40p et 43p). A faible densité, les états attractifs ( $n = 43$ ) et répulsifs ( $n = 40$ ) ont la même évolution, alors que lorsque la densité augmente, à partir d'un certain temps, le cas attractif forme plus d'ion que le cas répulsif (voir texte). Les ajustements linéaires sont obtenus en prenant en compte les points à partir de la rupture de pente (pour 40p tous les points, 43p à 50 mW, à partir de et à 100 mW à partir de  $0.75 \mu\text{s}$ ).

par rapport aux atomes de Rydberg en fonction du délai avant la détection. Nous avons réalisé cette expérience avec trois différentes puissances du laser d'excitation (Ti:Sa) et pour deux états 40p répulsif et 43p attractif. A 25 mW de puissance pour le laser, les deux états ont la même évolution (linéaire), avec très peu d'ions formés, la densité d'atomes de Rydberg est trop faible pour que les collisions puissent avoir lieu. Pour les deux autres puissances laser, nous voyons qu'à des temps très courts, les deux états (attractif et répulsif) ont la même évolution que pour la densité la plus faible. Par contre, à partir d'un certain temps ( $\sim 2.5 \mu\text{s}$  avec 50 mW et  $\sim 0.75 \mu\text{s}$  pour 100 mW) il y a une rupture dans la pente i.e. l'évolution est à nouveau linéaire, mais avec une pente plus rapide. Nous voyons bien avec ce changement de pente le temps minimum pour réaliser une collision entre les paires les plus proches pour deux densités différentes.

Pour le cas répulsif ( $n = 40$ ), sur la figure 11.3 nous voyons que quelle que soit la densité, l'évolution du nombre d'ion reste la même. Cette ionisation est beaucoup plus faible que dans le cas attractif, mais reste non négligeable, nous nous sommes donc intéressés aux différentes sources possibles de ces ions. Dans la figure 11.2 à  $10 \mu\text{s}$ , nous reportons deux séries de mesure, la première où le premier étage de l'excitation Rydberg est réalisée avec les lasers du piège alors que pour la seconde, l'excitation est réalisée par une diode indépendante. Au bout de  $10 \mu\text{s}$  nous mesurons dans le premier cas un taux d'ionisation d'environ  $4200 \text{ s}^{-1}$  alors que dans le second à peu près la moitié,  $\sim 2400 \text{ s}^{-1}$ . Cette différence

est due aux collisions avec les atomes dans l'état  $6p$ , excités par les lasers de piègeage<sup>1</sup> pendant les  $10 \mu\text{s}$  de délai. Une fois que nous avons retiré cette source d'ionisation<sup>2</sup>, due aux collisions avec des atomes dans l'état  $6p$ , il reste un taux d'ionisation important. Nous avons cherché les différentes sources possibles de ces ions :

- La principale source provient de l'ionisation par le corps noir, en effet l'enceinte à vide est à température ambiante (300 K) et donc elle rayonne dans l'infrarouge, rendant possible des transitions entre niveaux de Rydberg et aussi l'ionisation directe [Gallagher, 1994]. Nous avons calculé un taux de photoionisation direct de  $800 \text{ s}^{-1}$  à partir de l'article de [Hoogenraad and Noordam, 1998] compatible avec l'article très récent [Beterov *et al.*, 2008].
- Le rayonnement du corps noir transfère très efficacement (avec un taux  $\sim 6000 \text{ s}^{-1}$ ) un niveau de Rydberg vers les niveaux voisins ( $40p \rightarrow 41s, 42s$  et  $40d$ ). Lorsqu'un atome de Rydberg est transféré vers un autre niveau, il est possible (dans 50 % des cas) de former des paires attractives, qui vont pouvoir collisionner et donner des ions supplémentaires. A partir des données expérimentales nous connaissons le temps, pour une densité donnée, d'ionisation par collision. En  $10 \mu\text{s}$  nous évaluons que 5% des paires attractives collisionnent et donnent un ion. L'effet de transfert ajoute alors un taux d'ionisation de  $\sim 150 \text{ s}^{-1}$ .
- Le taux de transfert par le rayonnement du corps noir peut être augmenté par l'effet de superradiance. Dans notre cas, nous ne voyons pas d'effet lié à un transfert accéléré par la superradiance, car celle-ci est très sensible à tous les effets de déphasage, or dans notre cas, les interactions, et les ions peuvent créer un fort déphasage, limitant la superradiance.
- Une autre source "d'ion" peut provenir d'une mauvaise détection des atomes de Rydberg par rapport aux ions. En effet, il faut faire très attention dans ces expériences, car le transfert vers des niveaux de  $n$  élevés est important, or ceux-ci ne sont plus séparables des ions dans le signal de temps de vol (selon la rampe d'ionisation). Nous estimons que ces états de Rydberg élevés ( $n > 60$ ) rajoutent artificiellement un taux de l'ordre de  $450 \text{ s}^{-1}$  i.e. le taux d'ionisation réel n'est pas de  $2400 \text{ s}^{-1}$  mais de  $1950 \text{ s}^{-1}$ .

Au total nous obtenons un taux théorique de l'ordre de  $1400 \text{ s}^{-1}$ . Ce taux est beaucoup plus faible que celui effectivement mesuré ( $2400 \text{ s}^{-1}$ ) mais il ne prend pas en compte l'effet attractif des ions. Lorsqu'un ion est formé, le champ qu'il crée attire les atomes dans les états  $p$  (les états  $p$  du césium sont "high-field seeker" et suivent les champs forts). Ainsi une paire ion/atome est formée, pouvant avec un troisième corps (autre atome) permettre la ionisation de l'atome de Rydberg. Cet effet, n'a encore jamais été observé, et nous le mentionnons pour la première fois, il pourrait probablement compléter le taux d'ionisation

---

1. Les lasers du piège peuvent exciter des atomes chauds (à température ambiante) malgré le décalage Doppler. Comme il y a six faisceaux laser, deux dans chaque direction de l'espace, il y a très souvent un laser dont la direction est perpendiculaire à la vitesse d'un atome, n'étant donc pas influencé par le décalage Doppler.

2. Nous avons utilisé une diode indépendante, contrôlée par un modulateur acousto-optique permettant au laser d'être présent uniquement pendant le temps d'excitation, et pendant le temps de délai, aucun laser n'était présent, les lasers de pièges sont décalés en fréquence, tout le temps de l'excitation + délai.

à la valeur mesurée.

Cette étude de la ionisation des atomes de Rydberg est très complexe, et elle ne reste pas complètement résolue. Généralement les mesures effectuées sont toujours plus fortes que les valeurs attendues par les calculs d'ionisation par le corps noir. Nous proposons une nouvelle explication avec l'attraction des ions, mais le procédé n'est pas connu et pour le moment, nous ne savons pas comment évolue le système créé lors de la collision entre un ion et un atome de Rydberg.

## Melting a frozen Rydberg gas with an attractive potential

Matthieu Viteau,<sup>1</sup> Amodsen Chotia,<sup>1</sup> Daniel Comparat,<sup>1</sup> Duncan A. Tate,<sup>2</sup> T. F. Gallagher,<sup>3</sup> and Pierre Pillet<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratoire Aimé Cotton, CNRS, Université Paris-Sud, Bâtiment 505, Campus d'Orsay, 91405 Orsay, France

<sup>2</sup>Department of Physics and Astronomy, Colby College, Waterville, Maine 04901-8858, USA

<sup>3</sup>Department of Physics, University of Virginia, Charlottesville, Virginia 22904-0714, USA

(Received 19 June 2008; revised manuscript received 26 August 2008; published 22 October 2008)

We report clear evidence of the role of the attractive dipole-dipole interaction in Penning ionization of Rydberg atoms, leading to the formation of an ultracold plasma. Penning ionization of  $np$  Rydberg cesium atoms does not occur for states with  $n < 42$ , which have repulsive potentials, but it does occur for states of  $n$  larger than 42, which have attractive potentials. Blackbody radiation is mostly responsible for the background and initial ionization, although ion-Rydberg-atom collisions and population transfer due to limited superradiance may have to be considered.

DOI: [10.1103/PhysRevA.78.040704](https://doi.org/10.1103/PhysRevA.78.040704)

PACS number(s): 32.80.Ee, 34.20.Cf, 37.10.De

A cold Rydberg gas is a fascinating system at the intersection of atomic, solid-state, and plasma physics. In a magneto-optical trap (MOT), at 100  $\mu$ K temperature, the atoms move less than 3% of their typical separation,  $10^{-3}$  cm, on the 1- $\mu$ s time scale of the experiments, and such a sample resembles an amorphous solid. Since Rydberg atoms have large dipole moments, scaling as the square of the principal quantum number  $n$ , dipole-dipole interactions in the frozen Rydberg gas have a significant effect, even though the atoms are far apart [1–3]. For this reason, binary dipole-dipole interactions have been proposed as the basis for quantum gates [4,5]. Specifically, the dipole-dipole interaction between a pair of Rydberg atoms can preclude the excitation of the second atom in a sample once the first is excited, a phenomenon termed the dipole blockade. Local, or partial, blockades have been observed in many experiments, such as in the van der Waals case [6] and in the dipole-dipole case [7]. In addition to binary interactions, there is evidence for many-body interactions roughly analogous to the diffusion of spins in a glass [8,9]. This phenomenon is particularly apparent in the dipole-dipole energy transfer tuned into resonance with an electric field, a process often termed the Förster resonance energy transfer (FRET) reaction [10].

In addition, a cold Rydberg gas can spontaneously evolve into a plasma. If there is even a very slow ionization process, cold ions are produced, and at some point their macroscopic space charge traps all subsequently produced electrons [11–13]. The trapped electrons lead to a collisional avalanche which rapidly redistributes the population initially put into a single Rydberg state. Typically two-thirds of the atoms are ionized and one-third are driven to lower states to provide the requisite energy [11,14]. The origin of the initial ions is not, however, completely understood [15–17]. With a pulsed laser it is possible to excite atoms close enough to each other that they interact strongly, resulting in ionization on a 100-ns time scale, too fast to be the result of motion of the atomic nuclei [18,19].

With narrow bandwidth, quasi-continuous-wave (quasi-cw) excitation, it is improbable, due to the energy shift produced by the dipole-dipole interaction, to excite atoms which are close together, yet ionization still occurs, although on a time scale of microseconds [15]. One mechanism for this ionization is that pairs of atoms excited to attractive diatomic

potential curves collide, resulting in the ionization of one of the atoms. The much more rapid conversion of cold Rb  $nd$  atoms to a plasma than  $ns$  atoms was attributed by Li *et al.* to ionizing collisions of pairs of atoms excited to attractive potentials in the  $nd$  case, but not in the  $ns$  case [20]. Using a narrow-bandwidth laser Vogt *et al.* showed that ions are present following excitation to attractive Cs  $nnp$  potentials [10]. A similar behavior was noticed by Amthor *et al.*, who demonstrated that pairs of atoms excited closer together on the Rb  $60d60d$  attractive potential ionized more rapidly than those farther apart [15]. In general, atoms excited to the attractive  $60d60d$  potential ionize more rapidly than those excited to the repulsive  $62s62s$  potential. Although these ionization processes are attributed to motion of atoms on attractive potentials, motion has been observed on repulsive potentials as well. For example, Overstreet *et al.* have observed Cs  $89d$  atoms with kinetic energy gained from dissociation along a repulsive potential [21].

In an effort to isolate the effect of attractive and repulsive potentials from other effects, we have examined the ionization of cold Cs  $np$  atoms excited with narrow-bandwidth excitation. The interest of the Cs  $np$  states is that for  $n > 42$  a pair of Cs  $np$  atoms is on an attractive potential, while for  $n < 42$  the potential is repulsive. Thus by varying  $n$  from 40 to 45 we switch, at  $n=42$ , from excitation to a repulsive potential to an attractive one, with all other parameters of the system changing only slowly. The results show unambiguously the difference between attractive and repulsive potentials. We observe in the case of excitation to an attractive potential a fast ionization, while in the case of repulsive potential a slower ionization, which is nearly linear in the number of excited atoms. Surprisingly, this ionization occurs at a rate that is twice that due to blackbody photoionization and excitation. Although it is not completely understood, the observation of higher than anticipated ionization rates is not unprecedented. Amthor *et al.* have also observed higher than expected ionization rates for the repulsive Rb  $62s62s$  case [15]. In the remainder of the paper we describe the Cs system we have studied, present our experimental results, and compare them to our expectations.

For convenience we consider the molecular state composed of a pair of Cs Rydberg atoms separated by distance  $R$ . A pair of  $np_{3/2}$  atoms we term the  $pp$  state, and the nearly

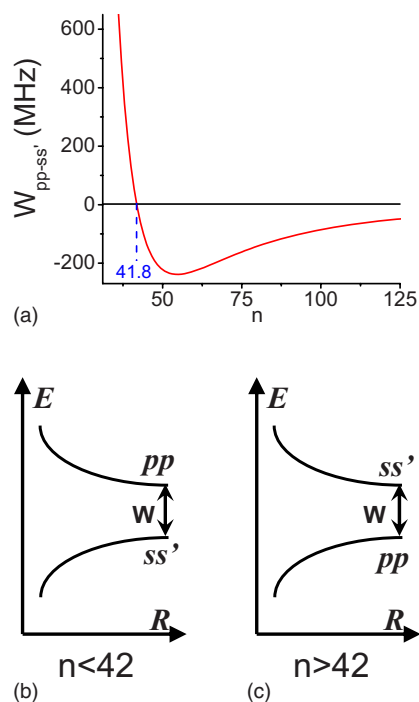


FIG. 1. (Color online) (a) The energy difference ( $W$ ) between the molecular  $pp$  and  $ss'$  states at  $R=\infty$  for different  $n$ . (b) and (c) Schematic potential curves of pair of atoms as function of internuclear distance.

degenerate pair of  $ns$  and  $(n+1)s$  atoms we term the  $ss'$  state. The energy difference between the molecular  $pp$  and  $ss'$  states at  $R=\infty$  is given by

$$W_{pp-ss'} = 2W_{np} - W_{ns} - W_{(n+1)s}, \quad (1)$$

where  $W_{nl}$  is the energy of the Cs  $nl$  state. As shown by Fig. 1(a),  $W_{pp-ss'}$  crosses zero at  $n \sim 42$ . For  $n > 42$  the  $pp$  state lies below the  $ss'$  state, while for  $n < 42$  the reverse is true. If we ignore the fine structure and the angular distribution, the  $pp$  and  $ss'$  states are coupled by the dipole-dipole interaction and can be written as  $\frac{\mu\mu'}{R^3}$ , where  $\mu$  and  $\mu'$  are the dipole matrix elements connecting the  $np$  state to the  $ns$  and  $(n+1)s$  states, and at finite  $R$  the eigenstates are attractive and repulsive linear superpositions of  $pp$  and  $ss'$ . The resulting potential curves are schematically shown in Figs. 1(b) and 1(c). As  $R \rightarrow \infty$  the potentials are  $1/R^6$  van der Waals potentials, but at small  $R$  they become  $1/R^3$  dipole-dipole potentials. We excite Cs atoms to the atomic  $np_{3/2}$  state, or pairs of atoms to the molecular  $pp$  state. The repulsive potential is excited for  $n < 42$ , the attractive potential for  $n > 42$ , while for  $n=42$  at high atomic density, both potentials are excited.

In the experiment Cs atoms are held in a MOT at a temperature of  $100 \mu\text{K}$  and a number density of up to  $5 \times 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ . The atoms are excited to the  $np_{3/2}$  states via the route

$$6s_{1/2} \rightarrow 6p_{3/2} \rightarrow 7s_{1/2} \rightarrow np_{3/2} \quad (2)$$

using three cw single-frequency lasers. The first laser is the 852-nm trap laser, a diode laser which is typically left on

continuously. Using acousto-optic modulators we form the outputs of the second and third lasers into temporally overlapping pulses at an 80-Hz repetition rate. The second laser is a 1470-nm diode laser with a typical power of 20 mW. It is focused to a beam waist of  $100 \mu\text{m}$ . The third laser is a titanium:sapphire laser operating near 830 nm. It has a beam waist of  $70 \mu\text{m}$ , and it crosses the second laser at  $67.5^\circ$ , producing a  $2 \times 10^{-3} \text{ mm}^3$  volume of Rydberg atoms. The second and third laser pulses have 300-ns durations. The inherent limitation of the linewidth of the final transition is imposed by the 54-ns lifetime of the Cs  $7s$  state, the 1-MHz laser linewidth, and the Fourier transform of the pulse duration. Subsequent to its production by the laser pulses, the cold Rydberg gas is allowed to evolve for times from 450 ns to  $50 \mu\text{s}$ . At a given evolution time we analyze the population with a field ionization pulse which rises to  $500 \text{ V/cm}$  in 450 ns, applied using two grids 1.57 cm apart. Any ions present are ejected from the MOT at the beginning of the field ionization pulse, the Rydberg atoms are ionized, and the resulting ions are ejected later. Both sets of ions strike a microchannel plate detector, producing time-resolved ion and Rydberg atom signals, which are registered with two gated integrators and stored in a computer. We note that the ion signal always contains contributions from any high-lying Rydberg states which are ionized at the beginning of the field ionization pulse.

The data are taken by scanning the frequency of the third laser while recording the ion and atom signals, with all other parameters held fixed. In Figs. 2(a) and 2(b) we show typical recordings of the ion and atom signals for the  $40p_{3/2}$  and  $43p_{3/2}$  states, respectively, for two different laser powers. The time delay between the end of the laser pulse and the field ionization pulse is  $10 \mu\text{s}$ . We note the asymmetric shoulder on the red side of the line, due to the three-step excitation, where direct two- and three-photon excitations of process (2) can occur. Thus, depending on the precise tuning of the first and second lasers, the shape of the resonance observed by scanning the third laser changes in the wings. These changes, however, do not affect the center of the line. At low power—i.e. at low Rydberg density—we observe in both cases a small number of ions (7% of Rydberg atoms excited for  $40p$  and 10% for  $43p$ ). By density we mean the average density in the volume excited by the lasers. The relative and absolute uncertainties in the density are  $\pm 5\%$  and  $\pm 40\%$ , respectively. When we increase the density, for  $40p$  the number of ions is still small (9%), but for  $43p$  we observe, at resonance, complete ionization of the Rydberg sample, the signature of the formation of a plasma. The differences between  $n=40$  and  $n=43$  in the frequency and magnitude of the ionic signals are due to the excitation of atoms to the attractive potential in the latter case, as suggested by Li *et al.* and Amthor *et al.* [15,20].

The maxima of spectral scans, at a fixed frequency, such as those shown in Fig. 2 for a range of densities, delay times, and quantum states give a more comprehensive picture. In Fig. 3 we show the density of ions versus density of Rydberg atoms initially excited, for 0.45, 5, and  $10 \mu\text{s}$  delay times. The number of Rydberg atoms was varied by changing the intensity of the Ti:sapphire laser. We note that there is a significant number of ions present at a delay of  $0.45 \mu\text{s}$ , and



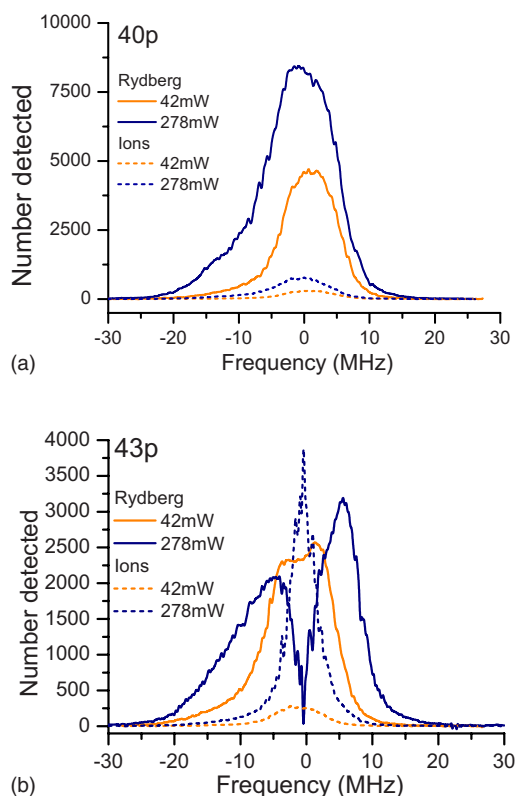


FIG. 2. (Color online) Rydberg and ion signal with two different laser powers (42 and 278 mW) for (a)  $40p$  state (repulsive) and (b)  $43p$  (attractive). Data are taken after a time delay of  $10 \mu\text{s}$ , between the end of the laser pulse and the field ionization pulse.

we believe they are formed during the 300-ns laser excitation. The central features of Fig. 3 are the following. With a  $0.45\text{-}\mu\text{s}$  delay the ionization yields for all  $n$  states are essentially the same, but with  $5\text{-}$  and  $10\text{-}\mu\text{s}$  delays there is a clear difference between the  $n < 42$  and  $n > 42$  states. The only difference between these two cases is that the atoms are excited to a repulsive potential in the former case and an attractive one in the latter case. The appearance of ions on a  $5\text{--}10\text{-}\mu\text{s}$  time scale is consistent with the time required for two atoms to move together along an attractive potential. Specifically, we find that two atoms excited to the  $43p43p$  state with a separation of  $5 \mu\text{m}$  collide and ionize in  $6 \mu\text{s}$  [22]. For a Rydberg density of  $25 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$ , corresponding to  $5000$  Rydberg atoms in the trap,  $10\%$  of the atoms are this close together, so the difference between the  $n < 42$  and  $n > 42$  behaviors is evidently due to the dipole-dipole-induced collisions.

For the  $10\text{-}\mu\text{s}$  delay the ion production, for  $n > 42$ , starts to become very nonlinear for an ion density of  $2 \times 10^8 \text{ cm}^{-3}$  ( $\sim 400$  ions), which we attribute to the trapping of the electrons by the ions and the subsequent ionizing collisions of the electrons with the Rydberg atoms. For  $5\text{-}$  and  $10\text{-}\mu\text{s}$  delays, the  $42p$  data points lie between the two sets of curves, corresponding to an excitation to both the repulsive and attractive potentials. While the difference between the attractive and repulsive curves of Fig. 3(c) is understood, the source of the ionization for the  $n < 42$  states is less evident.

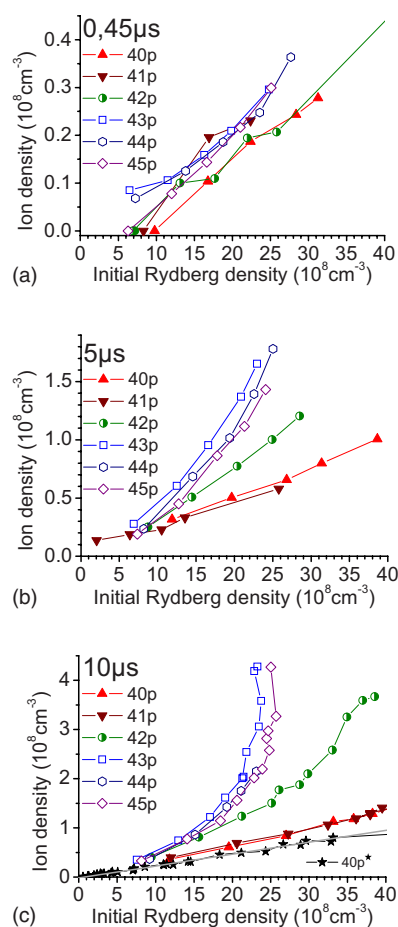


FIG. 3. (Color online) Ion density as function of initial Rydberg density for different  $n$  states and three delay times: (a)  $0.45 \mu\text{s}$ , (b)  $5 \mu\text{s}$ , and (c)  $10 \mu\text{s}$ . At  $10 \mu\text{s}$  the “ $40p^*$ ” is without  $6p$  cold and hot atoms. Each point corresponds to the maxima of spectral scans, such as those shown in Fig. 2.

We show two kinds of data for the repulsive case ( $n < 42$ ). For the  $40p$  and  $41p$  data,  $6p$  cold and hot atoms are present due to the trap lasers [11]. For the data labeled “ $40p^*$ ” the  $6s\text{-}6p$  excitation is turned off at the same time as the second and third lasers are turned off, so there are no  $6p$  atoms with which to interact. In the case of the  $40p$  state with no  $6p$  atoms, “ $40p^*$ ” data, we observe an apparently density independent ionization rate of  $2400 \text{ s}^{-1}$ . This linear rate also appears to be present in the  $n > 42$  states at low density. Using a modification of the method of Hoogenraad and Noordam we have calculated the 300-K blackbody photoionization rate to be  $800 \text{ s}^{-1}$  [23]. As mentioned earlier, it is impossible to discriminate between photoions and high-lying Rydberg atoms using ramped field ionization, and this problem is most acute using ion, as opposed to electron, detection. We estimate that with our field pulse the ionization signal contains atoms from states as low as  $n^* = 56$  when the field is set to ionize  $40p$  atoms ( $n^* = 36.5$ ). Here  $n^*$  is the effective quantum number. When the excitation to  $n^* > 56$  states is taken into account, the calculated blackbody-induced ionization rate is  $1250 \text{ s}^{-1}$ , far less than the observed rate of  $2400 \text{ s}^{-1}$ .

It is useful to consider possible sources of the discrepancy between the calculated and observed ionization rates for  $n < 42$ . Our calculation of the blackbody photoionization rate may be in error, but we note that it agrees with the recently published value of Beterov *et al.* [24]. Our estimate of how low an  $n^*$  state might be included in the photoionization signal could be wrong, but we note that states as low as  $n^*=46$  would have to be included to produce an apparent ionization rate of  $2400 \text{ s}^{-1}$  for the  $40p$  state, which is highly unlikely with our current ramp field.

Real physical processes can lead to ions even if the atoms are excited to a repulsive potential. For example, blackbody transfer of population from the  $np$  states to the nearby  $ns$  and  $nd$  states produces  $ns-np$  and  $nd-np$  pairs, at a rate  $\sim 6000 \text{ s}^{-1}$ . Roughly half the pairs will be on attractive  $1/R^3$  potentials and half on the repulsive potentials. Only 5% of those on attractive potentials can collisionally ionize on a  $10\text{-}\mu\text{s}$  time scale, corresponding to a rate of ion formation of  $150 \text{ s}^{-1}$ , which is not fast enough to explain our observations. This rate could be increased by superradiance, which would quickly, on a  $1\text{-}\mu\text{s}$  time scale, transfer some of the population from the  $np$  to the nearby  $ns$  and  $nd$  states. Rapid population decay in cold Rydberg gases has recently been reported and attributed to superradiance [16,25]. In this connection we note that, for some conditions (medium density), the Cs  $40p$  state exhibits a rapid initial decay, with a  $\sim 10\text{-}\mu\text{s}$

decay time, far faster than the 300-K  $40p$  lifetime of  $47 \mu\text{s}$ . Under the conditions of this experiment the presence of the dipolar and ionic dephasing would probably limit superradiance. Finally, the presence of ions is important [7], and the following process, not considered up to now, could play a role. Rydberg atoms which are in a high-field-seeking state, such as  $40p$ , can be attracted to and collide with ions to produce more ions. In addition, stray fields from ions or other sources shift the  $pp$  pairs closer to resonance with  $ss'$  pair, which could contribute to an increased ionization rate, as noted by Schwettmann *et al.* [26]. We note that for the low-field-seeking  $39d$  state, the ionization rate,  $1000 \text{ s}^{-1}$ , is close to the calculated blackbody photoionization [27]. However, all such processes should be nonlinear in the number of Rydberg atoms excited, so the observed apparently linear rapid ionization of the  $n < 42$  states remains a puzzle.

In summary, the measurements reported here demonstrate clearly that excitation to an attractive, as opposed to a repulsive, potential dramatically increases the initial ionization rate due to dipole-dipole-induced collisions. These measurements underscore the notion that the dipole-dipole interaction is the dominant feature of the cold Rydberg gas.

The authors acknowledge fruitful discussions with Vladimir Akulin. This work is in the frame of "Institut Francilien de Recherche sur les Atomes Froids" (IFRAF).

- 
- [1] I. Mourachko *et al.*, Phys. Rev. Lett. **80**, 253 (1998).  
 [2] W. R. Anderson, J. R. Veale, and T. F. Gallagher, Phys. Rev. Lett. **80**, 249 (1998).  
 [3] A. Fioretti, D. Comparat, C. Drag, T. F. Gallagher, and P. Pillet, Phys. Rev. Lett. **82**, 1839 (1999).  
 [4] D. Jaksch *et al.*, Phys. Rev. Lett. **85**, 2208 (2000).  
 [5] M. D. Lukin *et al.*, Phys. Rev. Lett. **87**, 037901 (2001).  
 [6] D. Tong *et al.*, Phys. Rev. Lett. **93**, 063001 (2004).  
 [7] T. Vogt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **99**, 073002 (2007).  
 [8] J. S. Frasier, V. Celli, and T. Blum, Phys. Rev. A **59**, 4358 (1999).  
 [9] W. M. Akulin *et al.*, Physica D **131**, 125 (1999).  
 [10] T. Vogt *et al.*, Phys. Rev. Lett. **97**, 083003 (2006).  
 [11] M. P. Robinson, B. Laburthe Tolra, M. W. Noel, T. F. Gallagher, and P. Pillet, Phys. Rev. Lett. **85**, 4466 (2000).  
 [12] T. C. Killian *et al.*, Phys. Rev. Lett. **83**, 4776 (1999).  
 [13] T. C. Killian *et al.*, Phys. Rep. **449**, 77 (2007).  
 [14] A. Walz-Flannigan, J. R. Guest, J. H. Choi, and G. Raithel, Phys. Rev. A **69**, 063405 (2004).  
 [15] T. Amthor, M. Reetz-Lamour, S. Westermann, J. Denskat, and M. Weidemuller, Phys. Rev. Lett. **98**, 023004 (2007).  
 [16] J. O. Day, E. Brekke, and T. G. Walker, Phys. Rev. A **77**, 052712 (2008).  
 [17] A. Reinhard, T. Cubel Liebisch, K. C. Younge, P. R. Berman, and G. Raithel, Phys. Rev. Lett. **100**, 123007 (2008).  
 [18] W. Li *et al.*, Phys. Rev. A **70**, 042713 (2004).  
 [19] P. J. Tanner, J. Han, E. S. Shuman, and T. F. Gallagher, Phys. Rev. Lett. **100**, 043002 (2008).  
 [20] W. Li, P. J. Tanner, and T. F. Gallagher, Phys. Rev. Lett. **94**, 173001 (2005).  
 [21] K. R. Overstreet, A. Schwettmann, J. Tallant, and J. P. Shaffer, Phys. Rev. A **76**, 011403(R) (2007).  
 [22] F. Robicheaux, J. Phys. B **38**, S333 (2005).  
 [23] J. H. Hoogenraad and L. D. Noordam, Phys. Rev. A **57**, 4533 (1998).  
 [24] I. I. Beterov *et al.*, e-print arXiv:0807.2535v3.  
 [25] T. Wang *et al.*, Phys. Rev. A **75**, 033802 (2007).  
 [26] A. Schwettmann, J. Crawford, K. R. Overstreet, and J. P. Shaffer, Phys. Rev. A **74**, 020701(R) (2006).  
 [27] B. Laburthe-Tolra, Ph.D. thesis, Univ Paris-Sud XI, 2001.



# Conclusion générale

Au cours de cette thèse nous avons étudié différentes configurations d'interaction entre atomes, à moyenne portée (de l'ordre de la dizaine de nanomètres) dans des collisions photoassociatives, et à plus longue portée (de l'ordre du micromètre) avec l'interaction dipôle-dipôle entre des atomes de Rydberg. Ces interactions sont à l'origine de propriétés très particulières pour un gaz d'atomes froids.

Pour les atomes de Rydberg, qui ne constituent pas la partie centrale de ma thèse, les propriétés exacerbées de ces atomes, permettent dans un gaz d'atomes froids, d'observer des phénomènes à la frontière de la physique atomique, de la physique moléculaire, de la physique du solide et de la physique des plasmas. Durant ce travail, nous nous sommes focalisés sur les interactions dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg, et principalement sur la démonstration et l'étude de l'effet de blocage dipolaire de l'excitation. Différentes propositions théoriques sur l'utilisation de cet effet pour la réalisation d'une porte quantique ont été proposées [Jaksch et al., 2000, Lukin et al., 2001]. Plusieurs équipes avaient démarré des études expérimentales pour observer l'effet de blocage. Mais aucun effet de blocage dipolaire n'avait été observé au début de cette thèse. Durant notre travail, nous avons démontré une limitation dans l'excitation des atomes de Rydberg, en contrôlant les interactions entre atomes soit en utilisant un couplage résonant, soit en polarisant les atomes de Rydberg avec un champ électrique. Dans le premier cas, nous avons obtenu jusqu'à 30% de blocage dans l'excitation des atomes en se plaçant à résonance de Förster, obtenue pour un champ électrique précis. Dans le deuxième cas, nous contrôlons le dipôle des atomes de Rydberg en appliquant un champ électrique constant. Ces dipôles permanents ainsi créés bloquent l'excitation vers l'état de Rydberg des atomes voisins. Nous avons ainsi observé plus de 60% de blocage dipolaire de l'excitation vers des états de Rydberg ( $np_{3/2-1/2}$ ).

Pour toutes ces expériences, la caractérisation du blocage dipolaire peut être empêchée par divers effets parasites, principalement par l'effet d'ions pouvant se former à partir des atomes de Rydberg. En effet le champ créé par un ion (de l'ordre de 150 mV/cm à 10  $\mu$ m) est important comparé à celui créé par les dipôles des atomes ; quelques ions présents dans un nuage d'atomes peuvent par effet Stark, limiter l'excitation vers des états de Rydberg et mimer l'effet du blocage dipolaire. Nous avons donc affiné notre détection pour pouvoir détecter et compter un ion unique, et nous placer aussi dans des conditions d'expérience où le nombre d'ions en présence est quasi-nul, de manière à négliger complètement leur effet.

Pour comprendre l'origine de la formation de ces ions, nous avons réalisé des expériences où nous contrôlons les collisions entre atomes de Rydberg. Pour cela, nous excitons différents niveaux de Rydberg (entre  $n = 39$  et 45) où, par l'interaction dipôle-dipôle,

pour les niveaux  $n < 42$  les atomes d'une paire se repoussent alors que pour  $n \geq 42$  ils s'attirent. En passant cette frontière ( $n = 42$ ) les propriétés collisionnelles sont inversées, et l'ensemble des paramètres ne varie pas ou très peu. Nous voyons ainsi clairement que les collisions entre atomes de Rydberg conduisent à une ionisation par collision Penning importante des atomes de Rydberg. Ces collisions Penning entre deux atomes de Rydberg sont des collisions inélastiques, où un atome de Rydberg est ionisé pendant que l'autre "descend" vers un niveau de plus basse énergie. Lorsque les densités d'atomes de Rydberg sont suffisamment importantes, les électrons peuvent être piégés par la charge d'espace créée par les ions. Ces électrons piégés vont alors collisionner avec les autres atomes de Rydberg et les ioniser, entraînant une ionisation quasi-complète des atomes de Rydberg et la formation d'un plasma ultra-froid quasi-neutre.

Dans le cas où les paires d'atomes sont répulsives, nous observons aussi la formation d'ions, mais avec un taux beaucoup plus faible. Cette ionisation, provient principalement du rayonnement du corps noir, qui peut ioniser directement les atomes de Rydberg, ou transférer ces atomes vers d'autres niveaux, permettant la formation de paires attractives suivie d'une ionisation Penning. Cet effet de transfert peut être fortement accéléré par une excitation (ou désexcitation) superradiante. D'autres points doivent être pris en compte : nous avons soulevé la possibilité de collision d'un atome de Rydberg avec un ion pour former un complexe Rydberg/ion pouvant, avec un troisième corps (un autre atome de Rydberg), conduire à une ionisation supplémentaire. Ces sources d'ionisation restent à démontrer. Elles demandent de prendre beaucoup de précautions pour ces expériences.

Pour continuer nos études des interactions dipôle-dipôle entre atomes de Rydberg, nous collaborons avec le groupe de Philippe Grangier et Antoine Browaeys de l'institut d'optique, où deux atomes uniques dans des pinces optiques peuvent être piégés, et avec une distance bien contrôlée entre les deux atomes (entre 4 et 18  $\mu\text{m}$ ). Sur cette expérience, nous mesurons et observons l'interaction directe entre les atomes. Dans le cas où il y a un blocage dipolaire de l'excitation, un seul des deux atomes peut être porté sur un état de Rydberg, conduisant à une excitation collective des deux atomes dans l'état symétrique ( $|R, 0\rangle + |0, R\rangle$ ) avec une fréquence de Rabi de l'excitation,  $\sqrt{2}$  fois plus rapide que dans le cas d'un atome seul. L'étape suivante est de réaliser une porte quantique en utilisant ces deux atomes comme qubits, et en appliquant une succession d'impulsions lasers pour contrôler l'état de ces deux atomes.

Pour les molécules froides, nous avons réalisé différentes expériences : nous avons commencé par des études spectroscopiques, avec une précision de mesure de 15 MHz sur la position des niveaux de l'état  $0_g^-$  ( $6s + 6p_{3/2}$ ). Cette étude spectroscopique doit permettre de mieux définir les paramètres de ce potentiel. En précisant le dipôle de la transition  $6s \rightarrow 6p$ , il doit être possible de donner une évaluation de la durée de vie de l'état  $6p$ . Nous avons également réalisé la spectroscopie des niveaux formés via photoassociation dans l'état triplet. Nous avons pu déterminer les populations formées sur les différents niveaux de vibration à partir de la photoassociation via les raies géantes qui apparaissent sur la

progression vibrationnelle de l'état  $0_g^-$ , dont nous avons donné une nouvelle interprétation. Nous avons confirmé l'hypothèse du couplage tunnel avec le puits interne de l'état  $0_g^-$  pour la première raie, la troisième raie provient également d'un couplage tunnel similaire, mais avec l'état  $0_g^- (6s + 5d_{3/2})$ , quant à la deuxième raie nous n'avons toujours pas d'interprétation claire. Nous proposons une possible photoassociation à deux photons identiques vers des états doublement excités. Des expériences supplémentaires seraient nécessaires pour pouvoir confirmer cette hypothèse.

Suite à différentes propositions théoriques pour l'utilisation de lasers femtoseconde pour réaliser un contrôle cohérent de la photoassociation et former des molécules froides, deux groupes ont réalisé des expériences préliminaires. Ils ont montré l'extrême sensibilité des molécules froides à la lumière des lasers femtoseconde, conduisant à la disparition du signal lors de la détection de ces molécules préalablement présentées dans le piège. Nous avons cherché à comprendre l'effet du laser femtoseconde sur les molécules. Nous avons étudié l'influence de la longueur d'onde et la durée d'application de ce laser sur le signal moléculaire obtenu via la photoassociation. Nous avons observé une forte diminution du signal moléculaire quand la longueur d'onde du laser femtoseconde était proche de la limite de dissociation. Nous expliquons cette "destruction" des molécules par l'excitation des molécules par le laser femtoseconde vers des niveaux moléculaires se désexcitant principalement avec une dissociation en deux atomes. Nous avons confirmé cette explication par une simulation. Nous avons également étudié l'effet d'autres lasers, offrant également une grande largeur spectrale (laser à fibre et laser à colorant pulsé). Nous avons observé les mêmes types d'effets. Par contre, nous avons remarqué que dans certaines conditions (principalement, si la longueur d'onde du laser considéré est assez éloignée des limites asymptotiques) certains niveaux de l'état triplet peuvent se redistribuer vers d'autres niveaux. C'est cet effet de redistribution de niveaux de vibration que nous avons exploité dans notre expérience de pompage optique de molécules dans l'état singulet.

Nous nous sommes focalisés ensuite sur la recherche de nouveaux mécanismes permettant de former des molécules dans l'état singulet, et si possible avec le minimum de vibration. Pour cela, nous avons développé une technique de détection, non-sélective, permettant de détecter en même temps les molécules dans un grand nombre de niveaux vibrationnels de l'état singulet. Cette détection, permet une recherche systématique des longueurs d'onde donnant lieu à la formation de molécules froides après photoassociation, sans connaître a priori les potentiels excités. Nous avons à l'aide de cette détection trouvé de nouvelles raies de photoassociation, formant des molécules avec très peu de vibration ( $v = 1 - 9$ ). Ce nouveau processus de photoassociation est très intéressant. Il correspond à une photoassociation à grande distance avec excitation d'un niveau vibrationnel très proche de la limite  $6s + 6p_{3/2}$ . En considérant le couplage fin interne entre quatre potentiels de symétries  $1g$ , on montre qu'il est possible d'exciter un niveau de vibration au fond du potentiel très interne  $1g (6s + 5d_{5/2})$ . Les molécules se désexcitent spontanément dans une cascade à deux photons, à travers l'état  $0_u^+$ , vers les niveaux très profonds de l'état singulet. Ce nouveau mécanisme permet de former efficacement une distribution de niveaux vibrationnels entre  $v = 1 - 9$  de l'état fondamental, avec un taux de l'ordre de  $10^6$  molécules par seconde. Ce taux peut certainement être augmenté en stimulant, par exemple, la désexcitation du premier photon, entre les états  $1g$  et  $0_u^+$ .

Avec ce nouveau mécanisme formant une distribution de niveaux possédant peu de vibration ( $v = 1 - 9$ ) et nos études précédentes utilisant un laser femtoseconde, nous avons démontré une technique originale permettant de redistribuer ces populations dans le premier niveau de vibration,  $v = 0$ , en réalisant ainsi un refroidissement vibrationnel. Pour cela, nous utilisons un laser femtoseconde, offrant une grande largeur spectrale pour exciter tous les niveaux vibrationnels avec ce seul laser. Ceci nous permet de réaliser un pompage optique des molécules, qui après émission spontanée, redistribue les populations à travers les niveaux de vibration. De plus, nous façonnons les impulsions du laser pour enlever les fréquences résonantes avec le niveau  $v = 0$ , donnant ainsi un état “noir” par rapport à l’excitation par ce laser. De cette façon, lorsque les molécules se dés excitent vers cet état noir, elles deviennent insensibles au laser femtoseconde et elles s’accumulent dans ce seul état.

Nous avons pour compléter notre étude réalisé une simulation avec laquelle nous voyons qu’il semble possible avec la même méthode de refroidir également la rotation des molécules. Pour cela, nous devons d’une part être capables de détecter les différents niveaux vibrationnels peuplés<sup>3</sup>, et d’autre part avoir la résolution suffisante sur le façonneur d’impulsion pour résoudre la structure rotationnelle ( $\sim 600$  MHz). Nous collaborons pour améliorer notre façonnage avec l’équipe de Béatrice Chatel de Toulouse, afin de pouvoir réaliser un refroidissement de la rotation, mais aussi pour optimiser le refroidissement vibrationnel, et par exemple être capable de peupler un niveau choisi.

Une étape suivante est de piéger les molécules, pour cela nous avons à disposition un laser à  $CO_2$  (délivrant jusqu’à 110 W de puissance) pour réaliser un piège dipolaire. Dans ce piège, nous pouvons espérer accumuler les molécules formées, et ainsi être capable d’avoir à disposition un grand nombre de molécules froides pour réaliser différentes expériences, comme l’étude des collisions molécule/atome et molécule/molécule. Et si les densités obtenues sont suffisamment grandes, on peut également envisager d’étudier le refroidissement évaporatif pour la réalisation d’un condensat de Bose-Einstein moléculaire.

Pour revenir sur le refroidissement de l’énergie interne des molécules, comme notre méthode est assez simple et très souple, nous pouvons envisager de la réaliser sur d’autres espèces moléculaires, mais aussi sur des molécules dans des jets. Nous pouvons considérer refroidir l’énergie interne des molécules mais aussi l’énergie externe et espérer réaliser un refroidissement laser des molécules comme pour les atomes, en utilisant un laser de large bande spectrale façonné comme laser de repompage. Cela dépasse le sujet de cette thèse, qui a montré, aussi bien pour la détection que pour le refroidissement de la vibration de la molécule, l’intérêt de l’utilisation de laser large bande.

---

3. Actuellement un laser pour réaliser cette détection est en cours d’installation.

# Bibliographie

- [Académie des sciences, 2000] Académie des sciences (2000). Sciences aux temps ultracourts - De l'attoseconde aux petawatts. *RST*, 9.
- [Agostini and Di Mauro, 2004] Agostini, P. and Di Mauro, L. F. (2004). The physics of attosecond light pulses. *Reports of Progress in Physics*, 67 :813–855.
- [Amiot and Dulieu, 2002] Amiot, C. and Dulieu, O. (2002). The  $cs_2$  ground state by fourier transform spectroscopy : dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 117 :5155.
- [Anderson et al., 1995] Anderson, M. H., Ensher, J. R., Matthews, M. R., Wieman, C. E., and Cornell, E. A. (1995). Observation of Bose-Einstein Condensation in a Dilute Atomic Vapor. *Science*, 269 :198–201.
- [Anderson et al., 1998] Anderson, W. R., Veale, J. R., and Gallagher, T. F. (1998). Resonant dipole-dipole energy transfer in a nearly frozen rydberg gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :249.
- [André et al., 2006] André, A., Demille, D., Doyle, J. M., Lukin, M. D., Maxwell, S. E., Rabl, P., Schoelkopf, R. J., and Zoller, P. (2006). A coherent all-electrical interface between polar molecules and mesoscopic superconducting resonators. *Nature Physics*, 2 :636–642.
- [Bahns et al., 1996] Bahns, J. T., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1996). Laser cooling of molecules : a sequential scheme for rotation, translation and vibration. *J. Chem. Phys.*, 104 :9689.
- [Band and Julienne, 1995] Band, Y. B. and Julienne, P. S. (1995). Ultracold molecule production by laser-cooled atom photoassociation. *Phys. Rev. A*, 51 :R4317.
- [Bartana et al., 2001] Bartana, A., Kosloff, R., and Tannor, D. J. (2001). Laser cooling of molecules by dynamically trapped states. *Chemical Physics*, 267 :195–207.
- [Beterov et al., 2008] Beterov et al., I. I. (2008). Ionization of Rydberg atoms by blackbody radiation. *ArXiv*.
- [Bethlem et al., 1999] Bethlem, H. L., Berden, G., and Meijer, G. (1999). Decelerating neutral dipolar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 83 :1558.
- [Bize et al., 2004] Bize, S., Laurent, P., Abgrall, M., H. Marion, I. M., Cacciapuoti, L., Grünert, J., Vian, C., dos Santos, F. P., Rosenbusch, P., Lemonde, P., Santarelli, G., Wolf, P., Clairon, A., Luiten, A., Tobar, M., and Salomon, C. (2004). Fundamental metrology. *Comptes Rendus Physique*, 5(8) :789–939.



- [Bleton, 1996] Bleton, A. (1996). *Contribution expérimentale et théorique à l'étude de la photoassociation d'atomes de césium refroidis dans un piège magnéto-optique*. PhD thesis, Université Paris XI.
- [Bloembergen, 1999] Bloembergen, N. (1999). From nanosecond to femtosecond science. *Rev. Mod. Phys.*, 71(2) :S283–S287.
- [Bouloufa et al., 2007] Bouloufa, N., Crubellier, A., and Dulieu, O. (2007). Reexamination of the  $0_g^-$  pure long-range state of  $Cs_2$  : Prediction of missing levels in the photoassociation spectrum. *Phys. Rev. A*, 75(5) :052501–+.
- [Brixner and Gerber, 2003] Brixner, T. and Gerber, G. (2003). Quantum Control of Gas-Phase and Liquid-Phase Femtochemistry. *Chem. Phys. Chem.*, 4(5) :418–438.
- [Brown et al., 2006] Brown, B. L., Dicks, A. J., and Walmsley, I. A. (2006). Coherent Control of Ultracold Molecule Dynamics in a Magneto-Optical Trap by Use of Chirped Femtosecond Laser Pulses. *Physical Review Letters*, 96(17) :173002–+.
- [Chotia, 2008] Chotia, A. (2008). *Rydberg+Molécules au LAC*. PhD thesis, Université Paris XI.
- [Chotia et al., 2008] Chotia, A., Viteau, M., Vogt, T., Comparat, D., and Pillet, P. (2008). Kinetic Monte Carlo modeling of dipole blockade in Rydberg excitation experiment. *New Journal of Physics*, 10(4) :045031–+.
- [Chu et al., 1997] Chu, S., Cohen-Tannoudji, C., and Phillips, W. D. (1997). For development of methods to cool and trap atoms with laser light. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/1997/index.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/1997/index.html).
- [Comparat, 1999] Comparat, D. (1999). *Formation de molécules froides par photoassociation d'atomes de césium froids. Mise en évidence de forces à longue portée entre atomes froids excités de césium*. PhD thesis, Université d'Orsay Paris XI.
- [Cornell et al., 2001] Cornell, E. A., Ketterle, W., and Wieman, C. E. (2001). for the achievement of bose-einstein condensation in dilute gases of alkali atoms, and for early fundamental studies of the properties of the condensates. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2001/](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2001/).
- [Côté, 2006] Côté, R. (2006). Quantum Information Processing : Bridge between two lengthscales. *Nature Physics*, 2 :583–584.
- [Danailov and Christov, 1989] Danailov, M. B. and Christov, I. P. (1989). Time-space Shaping of Light Pulses by Fourier Optical Processing. *Journal of Modern Optics*, 36 :725–731.
- [Danzl et al., 2008] Danzl, J. G., Haller, E., Gustavsson, M., Mark, M. J., Hart, R., Bouloufa, N., Dulieu, O., Ritsch, H., and Naegerl, H.-C. (2008). Quantum Gas of Deeply Bound Ground State Molecules. *ArXiv e-prints*, 806.
- [Deiglmayr et al., 2008] Deiglmayr, J., Grochola, A., Repp, M., Mörthlbauer, K., Glück, C., Lange, J., Dulieu, O., Wester, R., and Weidemüller, M. (2008). Formation of ultracold polar molecules in the rovibrational ground state. *ArXiv e-prints*, 807.
- [DeMarco and Jin, 1999] DeMarco, B. and Jin, D. S. (1999). Onset of Fermi Degeneracy in a Trapped Atomic Gas. *Science*, 285 :1703.

- [DeMille, 2002] DeMille, D. (2002). Quantum computation with trapped polar molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 88 :067901.
- [Demtröder, 2003] Demtröder, W. (2003). *Molecular Physics*. Wiley-VCH.
- [Diemer et al., 1989] Diemer, U., Duchowicz, R., Ertel, M., Mehdizadeh, E., and Demtröder, W. (1989). Doppler-free polarization spectroscopy of the  $B^1\Pi_u$  state of  $Cs_2$ . *Chem. Phys. Lett.*, 164 :419–426.
- [Dion et al., 2001] Dion, C. M., Drag, C., Dulieu, O., Laburthe Tolra, B., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (2001). Resonant Coupling in the Formation of Ultracold Ground State Molecules via Photoassociation. *Physical Review Letters*, 86 :2253–2256.
- [Donley et al., 2002] Donley, E. A., Claussen, N. R., Thompson, S. T., and Wieman, C. E. (2002). Atom-molecule coherence in a Bose-Einstein condensate. *Nature*, 417 :529–533.
- [Doyle et al., 2004] Doyle, J., Friedrich, B., Krems, R. V., and Masnou-Seeuws, F. (2004). Editorial : Quo vadis, cold molecules? *European Physical Journal D*, 31 :149–164.
- [Drag, 2000] Drag, C. (2000). *Photoassociation d’atomes de césium froids. Formation et caractérisation d’un nuage froid de molécules diatomiques de césium*. PhD thesis, Université Paris XI.
- [Drag et al., 2000] Drag, C., Tolra, B. L., T’Jampens, B., Comparat, D., Allegrini, M., Crubellier, A., and Pillet, P. (2000). Photoassociative spectroscopy as a self-sufficient tool for the determination of the cs triplet scattering length. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :1408.
- [Dulieu et al., 2006] Dulieu, O., Raoult, M., and Tiemann, E. (2006). Cold molecules : a chemistry kitchen for physicists? *J. Phys. B*, 39(19).
- [Elioff et al., 2003] Elioff, M. S., Valentini, J. J., and Chandler, D. W. (2003). Subkelvin Cooling NO Molecules via “Billiard-like” Collisions with Argon. *Science*, 302 :1940–1943.
- [Fielding et al., 2008] Fielding, H., Shapiro, M., and Baumert, T. (2008). Special Issue on Coherent Control. *J. Phys B*, 41(7).
- [Fioretti et al., 1998] Fioretti, A., Comparat, D., Crubellier, A., Dulieu, O., F. Masnou-Seeuws, and Pillet, P. (1998). Formation of  $Cs_2$  cold molecules through photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :4402.
- [Fioretti et al., 1999] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Amiot, C., Dulieu, O., Masnou-Seeuws, F., and Pillet, P. (1999). Photoassociative spectroscopy of the  $Cs_2 0_g^-$  long-range state. *European Physical Journal D*, 5 :389–403.
- [Fioretti et al., 1999] Fioretti, A., Comparat, D., Drag, C., Gallagher, T., and Pillet, P. (1999). Long-range forces between cold atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 82 :1839.
- [Förster, 1948] Förster, T. (1948). Intermolecular energy migration and fluorescence. *Annalen der Physik*, 2 :55–75.
- [Gallagher, 1994] Gallagher, T. F. (1994). *Rydberg Atoms*. Cambridge University Press, Cambridge.
- [Gilbert et al., 1983] Gilbert, S. L., Watts, R. N., and Wieman, C. E. (1983). Hyperfine-structure measurement of the  $7s$  state of cesium. *Phys. Rev. A*, 27(1) :581–582.

- [Gocke and Röpke, 2006] Gocke, C. and Röpke, G. (2006). Electron scattering and dephasing rate of Rydberg atoms in a plasma. *J. Phys. A : Math. Gen.*, 39 :4587–4594.
- [Goy et al., 1982] Goy, P., Raimond, J. M., Vitrant, G., and Haroche, S. (1982). Millimeter-wave spectroscopy in cesium Rydberg states. Quantum defects, fine- and hyperfine-structure measurements. *Phys. Rev. A*, 26 :2733–2742.
- [Gupta and Herschbach, 1999] Gupta, M. and Herschbach, D. (1999). A mechanical means to produce intense beams of slow molecules. *J. Phys. Chem. A*, 103 :10670.
- [Hall, 2005] Hall, J. L. (2005). Nobel lecture : Defining and measuring optical frequencies : The optical clock opportunity – and more. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2005/hall-lecture.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/hall-lecture.html).
- [Heidemann et al., 2007] Heidemann, R., Raitzsch, U., Bendkowsky, V., Butscher, B., Löw, R., Santos, L., and Pfau, T. (2007). Evidence for Coherent Collective Rydberg Excitation in the Strong Blockade Regime. *Physical Review Letters*, 99(16) :163601–+.
- [Herzberg, 1950] Herzberg, G. (1950). *Molecular spectra and molecular structure. Vol.1 : Spectra of diatomic molecules*. New York : Van Nostrand Reinhold, 1950, 2nd ed.
- [Hänsch, 2005] Hänsch, T. W. (2005). Nobel lecture : Passion for precision. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/physics/laureates/2005/hansch-lecture.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/physics/laureates/2005/hansch-lecture.html).
- [Hoogenraad and Noordam, 1998] Hoogenraad, J. H. and Noordam, L. D. (1998). Rydberg atoms in far-infrared radiation fields. I. Dipole matrix elements of H, Li and Rb. *Phys. Rev. A*, 57(6) :4533.
- [Hudson et al., 2002] Hudson, J. J., Sauer, B. E., Tarbutt, M. R., and Hinds, E. A. (2002). Measurement of the Electron Electric Dipole Moment Using YbF Molecules. *Physical Review Letters*, 89(2) :023003–+.
- [Hunter, 1991] Hunter, L. R. (1991). Tests of Time-Reversal Invariance in Atoms, Molecules, and the Neutron . *Science*, 252(5002) :73.
- [Jahier, 2001] Jahier, E. (2001). *Voies ouvertes par des cellules à césium en saphir pour des expériences de violation de parité détectée par émission stimulée*. PhD thesis, Université Pierre et Marie Curie, Paris VI.
- [Jaksch et al., 2000] Jaksch, D., Cirac, J. I., Zoller, P., Rolston, S. L., Côté, R., and Lukin, M. D. (2000). Fast Quantum Gates for Neutral Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 85 :2208–2211.
- [Jochim et al., 2003] Jochim, S., Bartenstein, M., Altmeyer, A., Hendl, G., Riedl, S., Chin, C., Hecker Denschlag, J., and Grimm, R. (2003). Bose-Einstein Condensation of Molecules. *Science*, 302 :2101–2104.
- [Joffre, 2006] Joffre, M. (2006). Lasers femtosecondes : principes et applications en physique, chimie et biologie. [http://www.lob.polytechnique.fr/personnel/manuel\\_joffre/conf/femto\\_06\\_1.pdf](http://www.lob.polytechnique.fr/personnel/manuel_joffre/conf/femto_06_1.pdf).
- [Johnson et al., 2008] Johnson, T. A., Urban, E., Henage, T., Isenhower, L., Yavuz, D. D., Walker, T. G., and Saffman, M. (2008). Rabi Oscillations between Ground and Rydberg States with Dipole-Dipole Atomic Interactions. *Physical Review Letters*, 100(11) :113003–+.

- [Jones et al., 1999] Jones, K. M., Lett, P. D., Tiesinga, E., and Julienne, P. S. (1999). Fitting line shapes in photoassociation spectroscopy of ultracold atoms : A useful approximation. *Phys. Rev. A*, 61 :12501.
- [Jones et al., 2006] Jones, K. M., Tiesinga, E., Lett, P. D., and Julienne, P. S. (2006). Ultracold photoassociation spectroscopy : Long-range molecules and atomic scattering. *Reviews of Modern Physics*, 78 :483–535.
- [Kasahara et al., 1997] Kasahara, S., Hasui, Y., Otsuka, K., Baba, M., Demtröder, W., and Katô, H. (1997). High resolution laser spectroscopy of the  $\text{Cs}_2$   $C^1\Pi_u$  state : Perturbation and predissociation. *J. Chem. Phys.*, 106 :4869–4876.
- [Killian et al., 2007] Killian, T. C., Pattard, T., Pohl, T., and Rost, J. M. (2007). Ultracold neutral plasmas. *Phys. Rep.*, 449 :77–130.
- [Kim and Yoshihara, 1993] Kim, B. and Yoshihara, K. (1993). Determination of adiabatic ionization potentials of  $\text{Cs}_2$  and  $\text{Cs}_3$  in a very cold molecular beam using time-of-flight mass spectrometry. *Chem. Phys. Lett.*, 202 :437–441.
- [Koch et al., 2006] Koch, C. P., Luc-Koenig, E., and Masnou-Seeuws, F. (2006). Making ultracold molecules in a two-color pump-dump photoassociation scheme using chirped pulses. *Phys. Rev. A*, 73(3) :033408–+.
- [Koch et al., 2004] Koch, C. P., Palao, J. P., Kosloff, R., and Masnou-Seeuws, F. (2004). Stabilization of ultracold molecules using optimal control theory. *Phys. Rev. A*, 70(1) :013402–+.
- [Köhler et al., 2006] Köhler, T., Góral, K., and Julienne, P. S. (2006). Production of cold molecules via magnetically tunable Feshbach resonances. *Reviews of Modern Physics*, 78 :1311–1361.
- [Krems, 2005] Krems, R. V. (2005). Molecules near absolute zero and external field control of atomic and molecular dynamics. *Int. Rev. Phys. Chem.*, 24 :99 – 118.
- [Krems, 2008] Krems, R. V. (2008). Cold controlled chemistry. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10 :4079–4092.
- [Laburte Tolra, 2001] Laburte Tolra, B. (2001). *Atomes, molécules et plasmas ultra-froids : -Transittion d'un gaz de Rydberg gelé vers un plasma ultra-froid, -Contrôle de collisions de photoassociation dans des schémas de résonance de Feshbach et de transition Raman stimulée.* PhD thesis, Université d'Orsay Paris XI.
- [Lang et al., 2008] Lang, F., Winkler, K., Strauss, C., Grimm, R., and Denschlag, J. H. (2008). Ultracold Molecules in the Ro-Vibrational Ground State. *ArXiv Quantum Physics e-prints*.
- [Lett et al., 1993] Lett, P. D., Helmerson, K., Phillips, W. D., Ratliff, L. P., Rolston, S. L., and Wagshul, M. E. (1993). Spectroscopy of  $\text{Na}_2$  by photoassociation of laser-cooled  $\text{Na}$ . *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2200.
- [Li et al., 2005] Li, W., Tanner, P. J., and Gallagher, T. F. (2005). Dipole-Dipole Excitation and Ionization in an Ultracold Gas of Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 94(17) :173001–+.

- [Liebisch et al., 2005] Liebisch, T. C., Reinhard, A., Berman, P. R., and Raithel, G. (2005). Atom Counting Statistics in Ensembles of Interacting Rydberg Atoms + Erratum. In [Liebisch et al., 2007], pages 253002–+.
- [Liebisch et al., 2007] Liebisch, T. C., Reinhard, A., Berman, P. R., and Raithel, G. (2007). Erratum : Atom Counting Statistics in Ensembles of Interacting Rydberg Atoms [Phys. Rev. Lett. 95, 253002 (2005)]. *Physical Review Letters*, 98(10):109903–+.
- [Luc-Koenig et al., 2004] Luc-Koenig, E., Kosloff, R., Masnou-Seeuws, F., and Vatasescu, M. (2004). Photoassociation of cold atoms with chirped laser pulses : Time-dependent calculations and analysis of the adiabatic transfer within a two-state model. *Phys. Rev. A*, 70(3) :033414–+.
- [Luc-Koenig et al., 2007] Luc-Koenig, E., Masnou-Seeuws, F., and Kosloff, R. (2007). Dynamical hole in ultrafast photoassociation : Analysis of the compression effect. *Phys. Rev. A*, 76(5) :053415–+.
- [Lukin et al., 2001] Lukin, M. D., Fleischhauer, M., Cote, R., Duan, L. M., Jaksch, D., Cirac, J. I., and Zoller, P. (2001). Dipole Blockade and Quantum Information Processing in Mesoscopic Atomic Ensembles. *Phys. Rev. Lett.*, 87(3) :037901–+.
- [Marvet and Dantus, 1995] Marvet, U. and Dantus, M. (1995). Femtosecond photoassociation spectroscopy : coherent bondformation. *Chem. Phys. Lett.*, 245 :393.
- [McAlexander et al., 1996] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., and Hulet, R. G. (1996). Radiative lifetime of the  $2P$  state of lithium. *Phys. Rev. A*, 54 :R5.
- [McAlexander et al., 1995] McAlexander, W. I., Abraham, E. R. I., Ritchie, N. W. M., Williams, C. J., Stoof, H. T. C., and Hulet, R. G. (1995). Precise atomic radiative lifetime via photoassociative spectroscopy of ultracold lithium. *Phys. Rev. A*, 51 :871–+.
- [Miller et al., 1993] Miller, J. D., Cline, R. A., and Heinzen, D. J. (1993). Photoassociation spectrum of ultracold  $Rb$  atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 71 :2204.
- [Monmayrant, 2005] Monmayrant, A. (2005). *Façonnage et caractérisation d'impulsions ultracourtes. Contrôle cohérent des systèmes simples*. PhD thesis, Université Paul Sabatier, Toulouse III.
- [Mourachko et al., 1998] Mourachko, I., Comparat, D., de Tomasi, F., Fioretti, A., Nosbaum, P., Akulin, V. M., and Pillet, P. (1998). Many-body effects in a frozen rydberg gas. *Phys. Rev. Lett.*, 80 :253.
- [Narevicius et al., 2008] Narevicius, E., Libson, A., Parthey, C. G., Chavez, I., Narevicius, J., Even, U., and Raizen, M. G. (2008). Stopping supersonic oxygen with a series of pulsed electromagnetic coils : A molecular coilgun. *Phys. Rev. A*, 77(5) :051401–+.
- [Ni et al., 2008] Ni, K. ., Ospelkaus, S., de Miranda, M. H. G., Pe'er, A., Neyenhuis, B., Zirbel, J. J., Kotochigova, S., Julienne, P. S., Jin, D. S., and Ye, J. (2008). A High Phase-Space-Density Gas of Polar Molecules. *ArXiv e-prints*, 808.
- [Nikolov et al., 2000] Nikolov, A. N., Ensher, J. R., Eyler, E. E., Wang, H., Stwalley, W. C., and Gould, P. L. (2000). Efficient Production of Ground-State Potassium Molecules at Sub-mK Temperatures by Two-Step Photoassociation. *Phys. Rev. Lett.*, 84 :246–249.

- [Ospelkaus et al., 2008] Ospelkaus, S., Pe'er, A., Ni, K. ., Zirbel, J. J., Neyenhuis, B., Kotochigova, S., Julienne, P. S., Ye, J., and Jin, D. S. (2008). Ultracold dense gas of deeply bound heteronuclear molecules. *ArXiv e-prints*, 802.
- [Pe'Er et al., 2007] Pe'Er, A., Shapiro, E. A., Stowe, M. C., Shapiro, M., and Ye, J. (2007). Precise Control of Molecular Dynamics with a Femtosecond Frequency Comb. *Physical Review Letters*, 98(11) :113004–+.
- [Pillet et al., 1997] Pillet, P., Crubellier, A., Bleton, A., Dulieu, O., Nosbaum, P., Mourachko, I., and Masnou-Seeuws, F. (1997). Photoassociation in a gas of cold alkali atoms : I. Perturbative quantum approach. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 30 :2801–2820.
- [Procter et al., 2003] Procter, S., Yamakita, Y., Merkt, F., and Softley, T. (2003). Controlling the motion of hydrogen molecules. *Chemical Physics Letters*, 374 :667–675.
- [Raab et al., 1982] Raab, M., Höning, G., Demtröder, W., and Vidal, C. R. (1982). High resolution laser spectroscopy of Cs<sub>2</sub>. II. Doppler-free polarization spectroscopy of the C <sup>1</sup>Π<sub>u</sub> ← X<sup>1</sup>Σ<sub>g</sub><sup>+</sup> system. *J. Chem. Phys.*, 76 :4370–4386.
- [Rajesh and Periasamy, 2003] Rajesh, B. S. and Periasamy, A. (2003). Fluorescence resonance energy transfer (FRET) microscopy imaging of live cell protein localizations. *The Journal of Cell biology*, 160 :629–633.
- [Rangwala et al., 2003] Rangwala, S. A., Junglen, T., Rieger, T., Pinkse, P. W., and Rempe, G. (2003). Continuous source of translationally cold dipolar molecules. *Phys. Rev. A*, 67(4) :043406–+.
- [Reetz-Lamour et al., 2008] Reetz-Lamour, M., Amthor, T., Deiglmayr, J., and Weidemüller, M. (2008). Rabi Oscillations and Excitation Trapping in the Coherent Excitation of a Mesoscopic Frozen Rydberg Gas. *Physical Review Letters*, 100(25) :253001–+.
- [Robicheaux, 2005] Robicheaux, F. (2005). Ionization due to the interaction between two Rydberg atoms. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 38 :333–+.
- [Robinson et al., 2000] Robinson, M. P., Tolra, B. L., Noel, M. W., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (2000). Spontaneous evolution of rydberg atoms into an ultracold plasma. *Phys. Rev. Lett.*, 85(21) :4466.
- [Sage et al., 2005] Sage, J. M., Sainis, S., Bergeman, T., and Demille, D. (2005). Optical Production of Ultracold Polar Molecules. *Phys. Rev. Lett.*, 94(20) :203001–+.
- [Salzmann et al., 2008] Salzmann, W., Mullins, T., Eng, J., Albert, M., Wester, R., Weidemüller, M., Merli, A., Weber, S. M., Sauer, F., Plewicky, M., Weise, F., Wöste, L., and Lindinger, A. (2008). Coherent Transients in the Femtosecond Photoassociation of Ultracold Molecules. *Physical Review Letters*, 100(23) :233003–+.
- [Salzmann et al., 2006] Salzmann, W., Poschinger, U., Wester, R., Weidemüller, M., Merli, A., Weber, S. M., Sauer, F., Plewicky, M., Weise, F., Esparza, A. M., Wöste, L., and Lindinger, A. (2006). Coherent control with shaped femtosecond laser pulses applied to ultracold molecules. *Phys. Rev. A*, 73(2) :023414–+.
- [Shapiro et al., 2007] Shapiro, E. A., Milner, V., Menzel-Jones, C., and Shapiro, M. (2007). Piecewise Adiabatic Passage with a Series of Femtosecond Pulses. *Physical Review Letters*, 99(3) :033002–+.

- [Singer et al., 2004] Singer, K., Reetz-Lamour, M., Amthor, T., Marcassa, L. G., and Weidemüller, M. (2004). Suppression of Excitation and Spectral Broadening Induced by Interactions in a Cold Gas of Rydberg Atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 93(16) :163001–+.
- [Staanum et al., 2006] Staantum, P., Kraft, S. D., Lange, J., Wester, R., and Weidemüller, M. (2006). Experimental Investigation of Ultracold Atom-Molecule Collisions. *Physical Review Letters*, 96(2) :023201–+.
- [Steck, 2008] Steck, D. A. (2008). Cesium d line data. <http://steck.us/alkalidata/cesiumnumbers.pdf>.
- [Stwalley et al., 1978] Stwalley, W. C., Uang, Y.-H., and Pichler, G. (1978). Pure Long-Range Molecules. *Physical Review Letters*, 41 :1164–1167.
- [Thorsheim et al., 1987] Thorsheim, H. R., Weiner, J., and Julienne, P. S. (1987). Laser-induced photoassociation of ultracold sodium atoms. *Phys. Rev. Lett.*, 58 :2420.
- [Tong et al., 2004] Tong, D., Farooqi, S. M., Stanojevic, J., Krishnan, S., Zhang, Y. P., Côté, R., Eyler, E. E., and Gould, P. L. (2004). Local Blockade of Rydberg Excitation in an Ultracold Gas. *Phys. Rev. Lett.*, 93(6) :063001–+.
- [Vanhaecke et al., 2002] Vanhaecke, N., de Souza Melo, W., Tolra, B. L., Comparat, D., and Pillet, P. (2002). Accumulation of cold cesium molecules via photoassociation in a mixed atomic and molecular trap. *Phys. Rev. Lett.*, 89 :063001.
- [Vanhaecke et al., 2007] Vanhaecke, N., Meier, U., Andrist, M., Meier, B. H., and Merkt, F. (2007). Multistage Zeeman deceleration of hydrogen atoms. *Phys. Rev. A*, 75(3) :031402–+.
- [Vardi et al., 1997] Vardi, A., Abrashkevich, D., Frishman, E., and Shapiro, M. (1997). Theory of radiative recombination with strong laser pulses and the formation of ultracold molecules via stimulated photo-recombination of cold atoms. *J. Chem. Phys.*, 107 :6166.
- [Vatasescu, 1999] Vatasescu, M. (1999). *Etude théorique de la réaction de photoassociation entre deux atomes de césium froids : Mise en évidence d'un effet tunnel et traitement dépendant du temps*. PhD thesis, Université Paris XI.
- [Vatasescu et al., 2006] Vatasescu, M., Dion, C. M., and Dulieu, O. (2006). Efficient formation of strongly bound ultracold caesium molecules by photoassociation with tunnelling. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 39 :945–+.
- [Viteau et al., 2008] Viteau, M., Chotia, A., Allegrini, M., Bouloufa, N., Dulieu, O., Comparat, D., and Pillet, P. (2008). Efficient formation of deeply bound ultracold molecules probed by broadband detection. *ArXiv e-prints*.
- [Viteau et al., 2008] Viteau, M., Chotia, A., Allegrini, M., Bouloufa, N., Dulieu, O., Comparat, D., and Pillet, P. (2008). Optical pumping and vibrational cooling of molecules. *Science*, 321(5886) :232.
- [Viteau et al., 2008] Viteau, M., Chotia, A., Comparat, D., Tate, D. A., Gallagher, T. F., and Pillet, P. (2008). Ionization in a frozen Rydberg gas with attractive or repulsive potentials. *ArXiv e-prints*, 806.
- [Vliegen et al., 2004] Vliegen, E., Wörner, H. J., Softley, T. P., and Merkt, F. (2004). Nonhydrogenic effects in the deceleration of rydberg atoms in inhomogeneous electric fields. *Phys. Rev. Lett.*, 92(3) :033005.

- [Vogelius et al., 2002] Vogelius, I. S., Madsen, L. B., and Drewsen, M. (2002). Blackbody-radiation-assisted laser cooling of molecular ions. *Phys. Rev. Lett.*, 89(17) :173003.
- [Vogelius et al., 2004] Vogelius, I. S., Madsen, L. B., and Drewsen, M. (2004). Rotational cooling of molecules using lamps. *Journal of Physics B Atomic Molecular Physics*, 37 :4571–4574.
- [Vogt, 2006] Vogt, T. (2006). *Blocage dipolaire de l'excitation d'atomes froids vers des états de Rydberg : Contrôle par champ électrique et résonance de Förster*. PhD thesis, Université Paris XI.
- [Vogt et al., 2007] Vogt, T., Viteau, M., Chotia, A., Zhao, J., Comparat, D., and Pillet, P. (2007). Electric-Field Induced Dipole Blockade with Rydberg Atoms. *Physical Review Letters*, 99(7) :073002–+.
- [Vogt et al., 2006] Vogt, T., Viteau, M., Zhao, J., Chotia, A., Comparat, D., and Pillet, P. (2006). Dipole Blockade at Förster Resonances in High Resolution Laser Excitation of Rydberg States of Cesium Atoms. *Physical Review Letters*, 97(8) :083003–+.
- [Wang et al., 1996] Wang, H., Gould, P. L., and Stwalley, W. (1996). Photoassociative spectroscopy of ultracold  $^{39}\text{K}$  atoms in a highdensity vapor-cell magneto-optical trap. *Phys. Rev. A*, 53 :R1216.
- [Weber and Sansonetti, 1987] Weber, K.-H. and Sansonetti, C. J. (1987). Accurate energies of nS, nP, nD, nF, and nG levels of neutral cesium. *Phys. Rev. A*, 35 :4650–4660.
- [Weickenmeier et al., 1985] Weickenmeier, W., Diemer, U., Wahl, M., Raab, M., Demtröder, W., and Müller, W. (1985). Accurate ground state potential of  $\text{Cs}_2$  up to the dissociation limit. *J. Chem. Phys.*, 82 :5354–5363.
- [Weiner, 2000] Weiner, A. M. (2000). Femtosecond pulse shaping using spatial light modulators. *Review of Scientific Instruments*, 71 :1929–1960.
- [Weinstein et al., 1998] Weinstein, J. D., deCarvalho, R., Friedrich, T. G. B., and Doyle, J. M. (1998). Magnetic trapping of calcium monohydride molecules at millikelvin temperatures. *Nature*, 395 :148.
- [Winkler et al., 2007] Winkler, K., Lang, F., Thalhammer, G., Straten, P. V. D., Grimm, R., and Denschlag, J. H. (2007). Coherent Optical Transfer of Feshbach Molecules to a Lower Vibrational State. *Physical Review Letters*, 98(4) :043201–+.
- [Zahzam et al., 2006] Zahzam, N., Vogt, T., Mudrich, M., Comparat, D., and Pillet, P. (2006). Atom-Molecule Collisions in an Optically Trapped Gas. *Physical Review Letters*, 96(2) :023202–+.
- [Zewail, 1999] Zewail, A. H. (1999). Nobel lecture : Photochemistry : Atomic-scale dynamics of the chemical bond using ultrafast lasers. [http://nobelprize.org/nobel\\_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.html](http://nobelprize.org/nobel_prizes/chemistry/laureates/1999/zewail-lecture.html).
- [Zhdanovich et al., 2008] Zhdanovich, S., Shapiro, E. A., Shapiro, M., Hepburn, J. W., and Milner, V. (2008). Population Transfer between Two Quantum States by Piecewise Chirping of Femtosecond Pulses : Theory and Experiment. *Physical Review Letters*, 100(10) :103004–+.



## Resumé

Cette thèse présente différentes études sur la formation et la détection de molécules froides. Différents états moléculaires de grandes elongations, pour la molécule Cs<sub>2</sub>, sont étudiés par spectroscopie de photoassociation et d'ionisation. Ces différentes études ont permis d'affiner notre compréhension des mécanismes de photoassociation d'atomes froids formant des molécules dans l'état fondamental triplet ( $a^3 \Sigma_u^+$ ). Une détection non sélective a été développée, pour la recherche de mécanismes de formation de molécules froides dans l'état fondamental singulet avec peu de vibration. Avec cette nouvelle détection, un nouveau mécanisme de formation de molécules par photoassociation d'atomes froids de césium a été trouvé. Celui-ci permet de former efficacement des molécules dans une distribution de niveaux avec très peu de vibration dans l'état fondamental ( $X^1 \Sigma_g^+$ ). En utilisant un laser femtoseconde (large spectralement) façonné, un refroidissement vibrationnel des molécules a été démontré, permettant la formation de molécules froides sans vibrations. Le laser femtoseconde, permet d'exciter les nombreux niveaux vibrationnels, créés par photoassociation, il réalise ainsi un pompage optique des molécules. Le laser est façonné de manière à rendre l'état de vibration zéro, noir pour ce laser, et ainsi accumuler toutes les molécules vers ce seul état. Ce résultat est également simulé par un modèle théorique simple. Cette simulation permet de généraliser l'idée au refroidissement de la rotation des molécules.

Une partie (résumée) présente, en s'appuyant sur les différents articles publiés, les études sur les interactions dipôle-dipôle, à grandes portées, entre atomes de Rydberg.

## Abstract

This Thesis deals with different studies on the formation and detection of cold molecules. Different long range molecular states, for the Cs<sub>2</sub> molecule, are studied by photoassociation and ionization spectroscopy. This different studies permit to improve our knowledge of cold atoms photoassociation mechanisms, created molecule in the triplet fundamental state ( $a^3 \Sigma_u^+$ ). A non-selective detection has been developed to search mechanisms produce molecules in the singlet fundamental state with few vibration energy. With this new detection, a new formation of molecule mechanism has been founded. This one permit to efficiently produce molecule in a level distribution with very few vibration in the fundamental state ( $X^1 \Sigma_g^+$ ). Using a shaped femtoseconde laser (broadband laser), vibrational cooling of molecules have been demonstrated, allows the formation of cold molecules without vibration. This femtoseconde laser permits to excited several vibrational levels (originally created by photoassociation) and so realise a optical pumping of molecules. The laser is shaped to remove the frequency corresponding to the transition with the level of zero vibration, and accumulate all the molecules in this only one state. This result is also simulated with a simple theoretic model. This simulation permit to extend this idea for the cooling of the rotation of the molecule.

A part (summarised) show, with different published articles, the studies about the long range dipole-dipole interactions between Rydberg atoms, and the ionization process in a cold Rydberg gas.